

Präparative, spektrometrische und strukturchemische Untersuchungen an Verbindungen mit Quecksilber-Schwefel-Bindungen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des
DOKTORGRADES

vorgelegt von
Jürgen Zürbig

Erlangen ~~1984~~
1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546202_0055

Präparative, spektrometrische und strukturelle
Untersuchungen an
Verbindungen mit Quecksilber-Schwefel-Bindungen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Jürgen Zürlig

aus

Danzig

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1983

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof.Dr.K.Jacobs

Erstberichterstatte: Prof.Dr.D.K.Breitinge

Zweitberichterstatte: Prof.Dr.K.Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1974 bis April 1978 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Aufrichtig gedankt sei

Herrn Prof. Dr. D. K. BREITINGER,

der das Thema stellte und die Fortschritte der Arbeit mit wertvollen Anregungen und fruchtbaren Diskussionen verständnisvoll begleitete.

Mein Dank gilt ebenfalls

Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN,

der als Institutsvorstand die Durchführung dieser Arbeit durch finanzielle Unterstützung ermöglichte.

Für die röntgenografische Hilfestellung danke ich den Herren Dr. G. LIEHR, Dr. D. MESSER und Prof. Dr. G. THIELE.

Allen Mitarbeitern und Angestellten des Hauses, die mit Rat und Tat zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beitrugen, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Meinen Eltern

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Aufgaben und Methoden	1
1.2. Metallo-Komplexe	3
1.3. Quecksilber - nützlich und gefährlich	5
1.3.1. Die Verwendung von Quecksilber	5
1.3.2. Quecksilber in der Umwelt	7
1.3.2.1. Stark erhöhte Verschmutzung	7
1.3.2.2. Analytische Methoden	9
1.3.3. Die Toxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen	10
1.3.3.1. Der Kreislauf des Quecksilbers	10
1.3.3.2. Die Gefahr für den Menschen	12
1.3.3.3. Pharmakodynamische Wirkungen von Quecksilber	14
1.3.3.4. Therapie von Quecksilber-Vergiftungen	17
1.4. Die Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie	19
1.4.1. Erklärung durch das HSAB-Konzept	19
1.4.2. Anwendung in der Analytik	20
2. Allgemeiner Teil - Ergebnisse	22
2.1. Thio-Komplexe des Quecksilber(II)	22
2.1.1. Untersuchungen in Lösungen	22
2.1.1.1. Überblick	22
2.1.1.2. Geochemische Aspekte	22
2.1.1.3. Ramanspektrometrische Befunde	23

2.1.1.4.	Elektronische Übergänge	26
2.1.1.4.1.	UV-Spektren als Ausgangspunkt	26
2.1.1.4.2.	Orbitalbetrachtungen am $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Ion	28
2.1.1.4.3.	Korrelationsverfahren nach WALSH	31
2.1.1.4.4.	Diskussion des UV-Spektrums	34
2.1.1.5.	Stabilität und Löslichkeit des Komplexes	37
2.1.2.	Untersuchungen am $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ als Festkörper	40
2.1.2.1.	Darstellung	40
2.1.2.1.1.	Einengung der wäßrigen Lösung des Komplexes	40
2.1.2.1.2.	Sinterreaktionen	41
2.1.2.1.3.	Umsetzungen in Ethanol	43
2.1.2.2.	Eigenschaften und chemisches Verhalten	44
2.1.2.3.	Schwingungsspektrometrische Befunde	46
2.1.2.3.1.	Probenpräparation	46
2.1.2.3.2.	Diskussion der Schwingungsspektren	46
2.2.	Thiosulfato-Komplexe des Quecksilber(II)	54
2.2.1.	Untersuchungen im wäßrigen Medium	55
2.2.1.1.	Komplexbildungskonstanten	55
2.2.1.2.	Ramanspektrometrische Ergebnisse	58
2.2.2.	Festkörperuntersuchungen	64
2.2.2.1.	Darstellungsmethoden	64
2.2.2.2.	Schwingungsspektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	65
2.3.	Sulfito-Komplexe des Quecksilber(II)	74
2.3.1.	Der Ausgangspunkt	74

	Seite
2.3.2.	Überblick über frühere Arbeiten 75
2.3.3.	Das System $\text{HgCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 77
2.3.4.	Das System $\text{HgBr}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 80
2.3.5.	Das System $\text{HgI}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 81
2.3.6.	Das System $\text{HgCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 83
2.3.7.	Das System $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 84
2.3.7.1.	Tetrammin-Komplexe des Quecksilber(II) 85
2.3.7.2.	Diammin-Komplexe des Quecksilber(II) 86
2.3.7.3.	Amminsulfito-Komplexe des Quecksilber(II) 89
2.3.8.	Schwingungsspektrometrische und röntgeno- grafische Ergebnisse für Sulfito-Komplexe des Quecksilber(II) 90
2.3.8.1.	Struktur von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ 91
2.3.8.2.	Struktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ 92
2.3.8.3.	Diskussion der Schwingungsspektren 93
2.3.9.	Schwingungsspektrometrische und röntgeno- grafische Ergebnisse für Halogenosulfito- mercurate(II) 102
2.3.9.1.	Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ 102
2.3.9.2.	Schwingungsspektren von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ 111
2.3.9.2.1.	Einheitszellenanalyse 111
2.3.9.2.2.	Spektrendiskussion 113
2.3.9.3.	Schwingungsspektren von $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$ 119
2.3.9.4.	Vergleich der Schwingungsfrequenzen 121
2.4.	Überblick über Quecksilber-Schwefel- Bindungen 123

	Seite
3.	Experimenteller Teil 129
3.1.	Präparative Methoden 129
3.1.1.	Thiomercurate(II) 129
3.1.1.1.	Darstellung der Lösungen 129
3.1.1.2.	Sinterreaktionen 130
3.1.1.3.	$\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ aus Ethanol 131
3.1.2.	Thiosulfatomercurate(II) 132
3.1.2.1.	Darstellung der Lösungen 132
3.1.2.2.	Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3$ $\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ 134
3.1.3.	Bissulfito-Komplexe von Quecksilber(II) 134
3.1.3.1.	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 134
3.1.3.2.	Darstellung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ 135
3.1.3.2.1.	HgCl_2 als Ausgangsverbindung 135
3.1.3.2.2.	HgO als Ausgangsverbindung 135
3.1.4.	Halogenosulfito-Komplexe von Quecksilber(II) 135
3.1.4.1.	Darstellung von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ 135
3.1.4.1.1.	Polykristallines Material 135
3.1.4.1.2.	Einkristallines Material 136
3.1.4.2.	Darstellung von $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$ 136
3.1.5.	Darstellung von $[\text{NH}_3\text{HgSO}_3]$ 136
3.1.5.1.	HgCl_2 und SO_2 -Gas als Ausgangsprodukte 137
3.1.5.2.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ als Ausgangsprodukte 137
3.2.	Analyseverfahren 137
3.2.1.	Quecksilber-Bestimmung 137
3.2.2.	Schwefel-Bestimmung 138
3.2.3.	Halogen-Bestimmung 138
3.2.4.	Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung 139

3.2.5.	Analytik von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$	139
3.2.6.	Analysenergebnisse	140
3.3.	Spektrometrische Untersuchungen	140
3.3.1.	Infrarot-Spektren	140
3.3.2.	Raman-Spektren	141
3.3.3.	Ultraviolett-Spektren	141
3.4.	Röntgenografische Untersuchungen	141
3.4.1.	Guinier-Aufnahmen	141
3.4.2.	Weissenberg-Aufnahmen	142
3.4.3.	Diffraktometer-Aufnahmen	142
4.	Zusammenfassung	143
5.	Literaturverzeichnis	147

1. E I N L E I T U N G

1.1. Aufgaben und Methoden

Aufgabe dieser Arbeit war es, zu neuen Aussagen über die Festigkeit der Quecksilber-Schwefel-Bindung zu gelangen. Hierfür eignen sich schwingungsspektrometrische Untersuchungen besonders gut. Sie erst ermöglichen die Berechnung von Kraftkonstanten, die ihrerseits eine zuverlässige Vergleichbarkeit von Bindungsstärken erlauben.

Beim Literaturstudium zeigte sich, daß in der Vergangenheit zwar eine Fülle von Verbindungen des Quecksilber(II) mit schwefelhaltigen Liganden untersucht wurden, Informationen über die Frequenzlage von Quecksilber-Schwefel-Bindungen jedoch nur spärlich vorliegen. Dies hat seinen Grund darin, daß konventionelle IR-Spektrometer den Bereich der Quecksilber-Schwefel-Valenzschwingungen meist nicht mehr erfassen können. FIR-Messungen liefern in diesem Falle wertvolle Daten.

Um störende Einflüsse komplizierter Strukturen auf die Schwingungsspektren zu verhindern, mußten zunächst möglichst einfache Verbindungen von Quecksilber mit schwefelhaltigen Partnern synthetisiert und spektrometrisch untersucht werden. Deshalb wurden Sulfid, Sulfit und Thiosulfat als Liganden in Acido-Komplexen eingesetzt. Die Ergebnisse waren mit Resultaten anderer Arbeiten zu vergleichen. In diesen wurden einerseits ähnliche Komplexverbindungen des Gold(I)

untersucht, andererseits Metallo-Komplexe, die als Komponenten Schwefel als Zentralatom und Quecksilber(II) als Liganden besaßen.

In einem zweiten Schritt waren dann - bei gründlicher Kenntnis der Quecksilber-Schwefel-Bindung - die Experimente auf gemischte Komplexe des Quecksilbers mit Schwefel und Halogen als Donoratom auszudehnen.

Soweit es für zuverlässige Interpretationen der Schwingungsspektren notwendig schien, sollten auch Einkristall- und Tieftemperaturtechnik hinzugezogen werden. Um den Isotopeneffekt zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse einsetzen zu können, waren auch deuterierte Verbindungen zu untersuchen.

Ergänzend wurden röntgenographische Arbeitsmethoden mit Pulveraufnahmen und Einkristall-Diffraktometer-Messungen benutzt.

Da sich der aus Lösungen isolierte Festkörper bisweilen von der in Lösung befindlichen Spezies unterschied, galt besondere Aufmerksamkeit auch der Situation in Lösungen. Hierbei wurde meist im wäßrigen System gearbeitet. Deshalb kam den Ergebnissen, die mit Hilfe des Raman-Effekts erzielt wurden, besondere Bedeutung zu.

1.2. Metallo-Komplexe (1,2)

Metallo-Komplexe sind ternäre Verbindungen des Typs $[A_p^1 K_m] A_q^2$ mit anionischem Zentralatom A^1 und Metallkationen K als Liganden ($m \geq p$). Bei den konventionellen Acido-Komplexen $K_m^1 [K_n^2 A_p]$ mit $p > n$ dagegen fungieren das Kation K^2 als Zentralatom und die Anionen A als Liganden.

Um stabile Metallo-Komplexe bilden zu können, müssen die Komponenten des Komplexbausteins folgende Voraussetzungen erfüllen (1 - 4):

- a) Das Zentralatom A^1 muß über geringe Energiedifferenzen der Elektronenzustände in der äußeren Schale verfügen und somit relativ leicht Elektronenanregung und Hybridisierung mehrerer Orbitale ermöglichen. Das ist erforderlich, um hohe Koordinationszahlen zu erreichen. Dies wiederum ist der Fall bei Anionen mit großer Polarisierbarkeit und daraus resultierenden niedrigen effektiven Kernladungszahlen oder hohen Abschirmkonstanten sowie niedrigen Elektronenaffinitäten.
- b) Als Metallo-Liganden K bieten sich Kationen mit niedrigen charakteristischen Koordinationszahlen an. Nur so läßt sich das Komponentenverhältnis $m \geq p$ gewährleisten. Diese Forderung erfüllen am besten niedriggeladene Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfigurationen $(n-1)d^{10}$ und $(n-1)d^{10} ns^2$. Für sie sind niedrige Werte der Anregungsenergien für die Übergänge $(n-1)d^{10} \longrightarrow (n-1)d^9 ns$

oder hohe Werte für die Übergänge $ns \longrightarrow np$ kennzeichnend. Zusätzlich stabilisiert die hohe Polarisierbarkeit derartiger Metallo-Liganden die Komplexe. Diese Eigenschaft vermag die durch die hohe Koordinationszahl hervorgerufene positive Formalladung am Zentralatom A^1 abzuschwächen.

Als kationische Liganden eignen sich deshalb besonders Quecksilber(II), Gold(I) und Silber(I), aber auch Zink(II), Cadmium(II), Blei(II), Indium(I) und Thallium(I).

Durch die weitgehende Hybridisierung der $5d_{z^2}$ - und $6s$ -Orbitale wird die lineare, zweifache charakteristische Koordination des Quecksilber(II) in Metallokomplexen immer eingehalten, was ORGEL (5,6) mit einem Kristallfeldmodell erklärt. Die effektive Koordinationszahl kann allerdings, wie in vielen anderen Verbindungen des Quecksilber(II), bis auf "6" steigen.

Bezieht man diese Aussagen auf das HSAB-Konzept von PEARSON (7-10), so kann man zusammenfassend feststellen, daß sich weiche Säuren als Liganden und weiche Basen als Zentralatome ganz besonders für Komponenten von Metallo-Komplexen eignen.

Deshalb haben auch frühere Arbeiten (11-15) bereits Metallo-Komplexe mit Schwefel als anionischem Zentralatom und dem Quecksilber(II)-Kation als Ligand ausführlich untersucht.

1.3. Quecksilber - nützlich und gefährlich

1.3.1. Die Verwendung von Quecksilber

Obwohl Quecksilber als eines der seltensten Elemente der Erdkruste - sein Anteil an der Lithosphäre beträgt nur $8 \cdot 10^{-6}$ Masse-% (16) - erst an 62. Stelle der Häufigkeitsskala steht, waren das Element selbst und seine natürlichen Verbindungen bereits im Altertum bekannt. Von der bei Raumtemperatur glänzenden Flüssigkeit ging eine starke Faszination auf die Menschen aus, zudem war das rote Quecksilber(II)-sulfid als Zinnober ein begehrtes Farbpigment. Die Gewinnung von Zinnober war wegen der Oberflächennähe seiner Lagerstätten recht einfach; aus dem Erz konnte wegen seiner niedrigen Zersetzungstemperatur und des hohen Dampfdrucks von Quecksilber leicht das Metall durch Röstverfahren gewonnen werden. Dennoch blieb der Verbrauch sehr gering.

Erst im Zuge der zunehmenden Industrialisierung stieg die Produktion gewaltig. Bei vielen industriellen Prozessen machte man sich die hervorragenden Eigenschaften des Quecksilbers zunutze. Die große Dichte des flüssigen Elements ($D = 13,6 \text{ g cm}^{-3}$ (17)) und seine Unempfindlichkeit gegen Oxidation machten es zu einem unersetzlichen Füllmittel im wissenschaftlichen Apparatebau (Thermometer, Barometer, Ventile). Als flüssiger elektrischer Leiter wird es in der Elektrotechnik benutzt. Das Haupteinsatzgebiet aber liegt mittlerweile bei der Chloralkali-Elektrolyse. Nicht zu unterschätzen ist schließlich der Einsatz in der Zahnheilkunde,

die die Fähigkeit des flüssigen Quecksilbers ausnutzt, sich mit anderen Metallen (wie hier mit Silber) zu festen Legierungen, den sogenannten Amalgamen, zu verbinden.

In seinen Verbindungen dient Quecksilber hauptsächlich als Farbzusatz und in der Landwirtschaft als Saatbeizmittel; seine Anwendung in der Pharmazie geht dagegen immer mehr zurück.

Die in den letzten Jahrzehnten enorm gestiegene Verwendung von Quecksilber und seine dadurch erhöhten Emissionen in die Umwelt machten eine genauere Beobachtung des Quecksilber-Kreislaufs notwendig. Tabelle 1 gibt für 1971 einen Überblick über Verbrauch und Emission der wesentlichen Einsatzgebiete von Quecksilber in der Bundesrepublik Deutschland.

In der letzten Spalte ist als "Verlustrate" die spezifische Emissionsintensität der einzelnen Verbrauchssparten berechnet. Sie liegt im Durchschnitt der verfügbaren Angaben bei etwa 40%. Bezöge man allerdings in die Berechnung jene Anwendungsgebiete ein, deren nicht erfaßbare Emissionswerte sich der Statistik entziehen, und setzte hier - durch den Augenschein legitimiert - vollständigen Verlust an, so käme man bereits auf eine sehr hohe Emissionsrate von über 50% des Gesamtverbrauchs.

Tab. 1: Verbrauch und Emission von Quecksilber in der Bundesrepublik Deutschland 1971 (nach 18)

Verwendungsgebiet	Verbrauch		Emission		Verlustrate %
	t	%	t	%	
Chloralkali-Elektrolyse	351	53,2	101	45,7	28,8
Chemikalien und Pharmazeutika	53	8,0	19	8,6	35,9
Schädlingsbekämpfung	47	7,1	31	14,0	66,0
Elektroindustrie	34	5,1	25	11,3	73,5
Schutzfarben	30	4,6	24	10,9	80,0
Meßinstrumente	29	4,4	21	9,5	72,4
Zwischensumme	544	82,4	221	100,0	40,6
Katalysatoren	44	6,7	?	?	?
Zahnlegierungen	22	3,3	?	?	?
Sonstiges	50	7,6	?	?	?
Summe	660	100,0	?	?	?

1.3.2. Quecksilber in der Umwelt

1.3.2.1. Stark erhöhte Verschmutzung

Der größte Teil des Quecksilbers gelangt durch Verwitterung und Vulkanismus in die Umwelt. Man schätzt, daß jährlich etwa 5000 t ins Wasser gewaschen werden und 36000 t in die Atmosphäre verdampfen (19). Diese auf natürlichen Vorgängen beruhenden Kreisläufe haben über lange Zeiträume für eine praktisch kon-

stante Kontamination gesorgt und den Quecksilbergehalt von Luft und Wasser auf einem unvermeidlichen, aber für die menschliche Gesundheit - soweit historisch erkennbar - unbedenklichen Grundpegel fixiert.

Die zusätzliche Umweltbelastung aus anthropogenen Quellen beruht auf mehreren Faktoren. Zum einen gehen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, durch Verhüttung von sulfidischen Erzen und bei der Zement- und Phosphatherstellung jährlich etwa 12000 t Quecksilber in die Atmosphäre. Andererseits werden bei einer weltweiten Jahresproduktion von rd. 10000 t Quecksilber und einer von uns geschätzten Emissionsrate von 50% weitere 5000 t an die Umwelt abgegeben. Zu den 41000 t Quecksilber, die durch natürliche Prozesse in die Umwelt gelangen, treten aus anthropogenen Quellen also weitere 17000 t. Sie erhöhen den ursprünglichen Pegel, weltweit gesehen, immerhin bereits um 41 Prozent.

Die reale Umweltgefährdung aber wird erst bei regionaler Betrachtung des Problems deutlich. Auf die Bundesrepublik Deutschland entfallen - nach ihrem Flächenanteil - aus Erosion und Verdampfung jährlich nur 20 t Quecksilber. Aus industrieller Tätigkeit, aus Einsatz von fossilen Brennstoffen, von Erzen und aus der Erzeugung von Düngemitteln und Baustoffen, treten nach einer Schätzung (20) jedoch mindestens 40 t hinzu. Und des weiteren zu addieren wäre die Emissionsrate von etwa 50% der 660 t, die die in Tabelle 1 aufgeführten Industriezweige verbrauchen. Insgesamt wäre

also mit einer Belastung aus anthropogenen Quellen von 370 t zu rechnen, was einer Steigerung der früher stabilen, "natürlichen" Grundwerte um nicht weniger als 1850% entspräche.

Ein solches Ausmaß der erhöhten Belastung gibt zu denken, selbst wenn derartige Berechnungen nur als überschlägig gelten dürfen. Zudem will noch der Effekt lokaler, industrieller Ballungen bedacht sein. Infolge dieses "Kontaminationsgradienten" entstehen punktuell, namentlich in Flüssen, noch erheblich höhere Umweltbelastungen. Neueste Untersuchungen der Sedimente des Rheins (21,22), der Elbe (23) und des Plöner Sees (24) zeigten deutlich den hohen, lokalen Verschmutzungsgrad. Der Anreicherungsfaktor von Elbe-Sedimenten bei Hamburg gegenüber marinen Sedimenten erreichte z.B. den Wert 40. Die Industrie hat diese Problematik durchaus erkannt und bemüht sich nach eigenen Angaben (25), bei der Chloralkali-Elektrolyse das die Umwelt besonders stark belastende Amalgam-Verfahren durch das Diaphragma-Verfahren zu ersetzen. Spektakuläre Massenvergiftungen, wie sie um 1950 bei der Minamata-Katastrophe in Japan (26) auftraten, dürften unter diesen Umständen bei uns nicht zu befürchten sein.

1.3.2.2. Analytische Methoden

Immer mehr Arbeitskreise beschäftigen sich mit der Umweltbelastung durch Quecksilber. Schwierigkeiten bereitete dabei lange Zeit der Mangel an zuverlässigen Analysenmethoden.

STOCK (27) ist es zu danken, daß durch seine umfangreichen Untersuchungen um 1930 wenigstens aus jener Zeit vergleichbare Informationen über die Quecksilber-Kontamination in Gesteinen, Böden, Kohlen, Wasser und in pflanzlichem und tierischem Material vorliegen. Bei seiner Analysenmethode wurden die Proben erhitzt, das Metall verflüchtigt, wieder kondensiert und raffiniert, und der Durchmesser der Hg-Kügelchen mikrometrisch bestimmt. Heute gehören zu den zuverlässigsten Methoden die flammenlose Atomabsorption (19) und die Mikrowellenplasma-Emissionsspektrometrie (20). Ihre Nachweisgrenzen liegen immerhin bei 0,01 ppb (parts per billion = 10^{-9}). Die wohl genaueste und am wenigsten von Fehlern belastete Methode der Neutronenaktivierungsanalyse läßt sich wegen der beschränkt verfügbaren Bestrahlungsquellen dagegen nur selten einsetzen.

1.3.3. Die Toxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen

1.3.3.1. Der Kreislauf des Quecksilbers

Um die Wirksamkeit von Quecksilber und seinen Verbindungen in der Umwelt richtig einschätzen zu können, ist die Betrachtung des "Quecksilber-Kreislaufs" - soweit er bis heute bekannt ist - erforderlich.

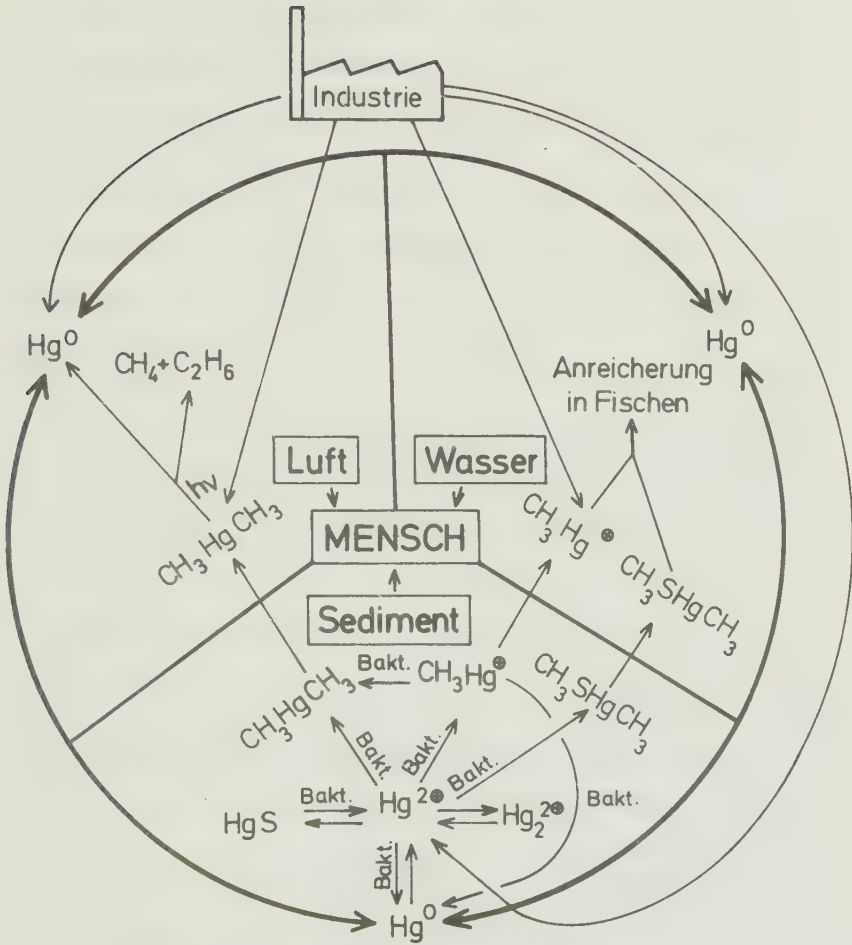


Abb. 1: Kreislauf des Quecksilbers in der Biosphäre
(modifiziert nach (29)).

Wie Abbildung 1 zeigt, handelt es sich um ein kompliziertes System gekoppelter Gleichgewichte. Da die zusätzliche Belastung aus anthropogenen Quellen in allen drei Medien - in Luft, Wasser und Sedimenten - auftritt, ist die Kenntnis der einzelnen Reaktionsschritte von großer Bedeutung. In jüngster Zeit sind viele Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet aktiv geworden; hier sei besonders auf die Publikationen von WOOD (28,29) hingewiesen. Auch TÖLG/LORENZ (20) und THOMSON (30) haben diese Problematik in ihren Übersichtsartikeln gestreift.

Die Redoxreaktionen und die Methylierungs- und Demethylierungsreaktionen sind meist durch Bakterien katalysiert (31,32). Überlagert sind freilich auch einfachere anorganische Gleichgewichte und die sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Elementares Quecksilber und Dimethylquecksilber können sich wegen ihres hohen Dampfdrucks leicht verflüchtigen, Methylquecksilberverbindungen sind durch ihre Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln sehr mobil.

1.3.3.2. Die Gefahr für den Menschen

Die Bedrohung für Menschen und Tiere besteht nun darin, daß die Gleichgewichte des natürlichen Kreislaufs durch verstärkte Emissionen von Quecksilber gestört sind. Die Natur ist nicht mehr in der Lage, die Zunahme der Synthesegeschwindigkeiten der metallorganischen Verbindungen durch verstärkten Abbau und damit "Entgiftung" auszugleichen. So können immer

größere Mengen dieser besonders toxischen Spezies aus den Sedimenten in Wasser und Luft gelangen. Aus diesen Bereichen erwächst für den Menschen die größte Gefahr. Der Quecksilbergehalt der Luft, der durch Verdampfen von elementarem Quecksilber und der Photolyse von Dimethylquecksilber entsteht, ist freilich mit 0,002 - 0,1 ppb (20) noch sehr gering. Außerdem werden lokale Anhäufungen selten vorkommen, da sich Quecksilber in der Luft schnell verteilt. Stärker beeinträchtigt wird der Wasserhaushalt. Wasser hat einen viel intensiveren Kontakt als Luft zu den Sedimenten. Zudem rezipieren und kumulieren Fische das Quecksilber; sie werden verzehrt und schließen eine zum menschlichen Organismus führende Kette. Auf diese Art kam es zu den erwähnten, tödlichen Unfällen in der japanischen Minamata-Bucht.

So zeigt sich, daß auch die Quecksilberkontamination des Wassers analytisch erfaßt werden muß. Da die kurzfristigen Gefahren durch die biologische Aktivität von organisch gebundenem Quecksilber ausgelöst werden, eignen sich hier als Indikatoren besonders gut Fische und Seevögel; durch vergleichende Untersuchung lebender und konservierter Seevögel ergeben sich außerdem gute Anhaltspunkte für die zunehmende Kontamination durch Quecksilber. Darüber dürfen die langfristigen Gefahren, die durch die starke Verschmutzung der Böden drohen, nicht vergessen werden. Das Flußsediment des Rheins weist Quecksilberkonzentrationen in der gleichen Größenordnung auf, wie Böden im Bereich von Quecksilberlagerstätten. Selbst das praktisch unlösliche Quecksilbersulfid kann durch

Mikroorganismen über das Sulfid zum löslichen Sulfat oxidiert werden. Hinzu kommt, daß das Gleichgewicht zwischen Sediment und Wasser durch weitere industrielle Aktivitäten gestört werden kann. Fische aus dem Oberrhein weisen trotz eines hier niedrigen Sedimentgehaltes des Flusses sehr hohe Konzentrationen an Quecksilber auf. Das läßt vermuten, daß durch hohe Konzentrationen von Salzlaugen in Abwässern, etwa aus den Kaligruben des Elsaß, das Bindungsverhalten des Quecksilbers beeinflußt wird und sich relativ stabile, lösliche Komplexverbindungen bilden können. Andererseits haben Versuche in Japan ergeben, daß die Zugabe von Thiosulfat zu quecksilberhaltigen Abwässern und die resultierende Komplexbildung entgiftend wirken (33). Auch hier fungierten Wasserlebewesen als Indikatoren.

Die Problematik der Umweltbelastung durch Quecksilber ist also durchaus erkannt. Erforschung und Verständnis der isolierten Vorgänge wird aber - zumal in der Bundesrepublik Deutschland als typischem Industrieland - noch viele Arbeitsgruppen zu beschäftigen haben, bis an voll befriedigende Präventivmaßnahmen gegenüber dem sehr komplexen Gefahrenherd gedacht werden kann.

1.3.3.3. Pharmakodynamische Wirkungen von Quecksilber

Die Giftwirkung des Quecksilbers war schon PARACELsus unter der Bezeichnung "Mercurialismus" bekannt (34). Die Aufnahme der toxischen Substanzen durch den menschlichen Organismus geschieht meist oral oder respiratorisch, kann aber bei den

lipophilen Organylquecksilberverbindungen auch perkutan erfolgen.

Die Symptome der Quecksilbervergiftungen sind in einem Merkblatt der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie ausführlich beschrieben (35). Bei häufigem Kontakt mit Organo-Hg-Verbindungen wurden daneben auch Schädigungen des Genmaterials beobachtet, die sich durch Spiralisierungseffekte bei über 30% der Chromosomen bemerkbar machten (26,36).

Wegen der Lipoidlöslichkeit von Organo-Hg-Verbindungen können sich diese über die Blutbahn schnell im gesamten Körper verteilen und durch die Membranen in die Zellen diffundieren. Ihre Pharmakodynamik bewirkt nun, daß zum einen die Zerstörung von Zellwänden katalysiert und so das zentrale Nervensystem schwer geschädigt wird (29). Aus diesem Grund gelten Methylquecksilberverbindungen als Neurotoxine. Andererseits kann auch ein direkter Angriff auf schwefelhaltige Proteine erfolgen. Durch die Konkurrenz solcher "vergifteter" mit "gesunden" Enzymen kann es zur Blockierung vieler enzymatischer Reaktionen kommen. Eine ausführliche Übersicht über die Bindung von Quecksilber an Proteine erstellten BLUNDELL und JENKINS (37).

In jüngster Zeit wurden eine Reihe von Untersuchungen an diesen biochemisch relevanten Verbindungen durchgeführt. CANTY und KISHIMOTO (38) verfolgten Stabilität und Reaktionsverhalten von Phenylquecksilberkomplexen mit L-Cystein und D,L-Penicillamin, einem Derivat des Cysteins. CARTY und

Mitarbeiter führten eine Reihe röntgenografischer Strukturbestimmungen durch. Hierbei untersuchten sie Komplexe des Cysteins und des Penicillamins mit anorganischem (39,40) und Methylquecksilber (41,42). Allen Verbindungen ist gemeinsam, daß das Quecksilber über Schwefel gebunden wird. Bei einem Verhältnis des Hg^{2+} zum Komplexligand von 1:2 bilden sich isolierte Ionen, die über eine annähernd lineare S-Hg-S-Anordnung (ca. 170°) verfügen und durch Wasserstoffbrücken an den Carboxylat-Sauerstoffen zusammengehalten werden.

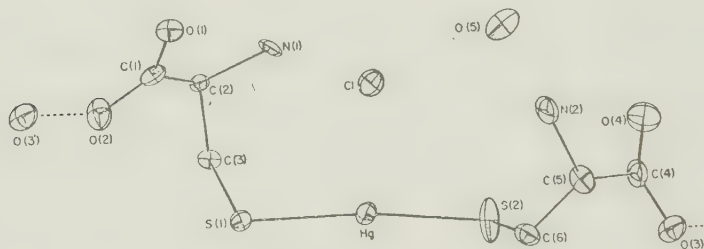
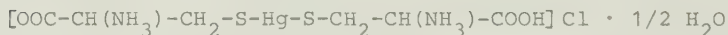


Abb. 2: Struktur des Dicysteinato-quecksilber(II)-hydrochlorids - ORTEP-Zeichnung nach (39)

Im abgebildeten Komplex



betragen die wichtigsten Bindungslängen $\text{Hg}-\text{S}(1) = 235,5(3) \text{ pm}$, $\text{Hg}-\text{S}(2) = 232,9(5) \text{ pm}$, $\text{Hg} \cdots \text{Cl} = 323,2(5) \text{ pm}$ und $\text{O}(2)-\text{O}(3') = 244(2) \text{ pm}$, die durch die H-Brücken verbunden sind. $\text{O}(5)$ ist das Sauerstoffatom des Kristallwassers.

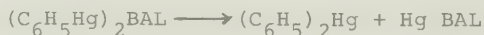
1.3.3.4. Therapie von Quecksilbervergiftungen

Da man die starke Bindungsfestigkeit von Quecksilber-Schwefel-Verbindungen kannte, war man immer bemüht, aufgenommenes Quecksilber durch Zugabe von Substanzen mit aktiven Schwefelgruppen möglichst schnell zu fixieren, bevor schwefelhaltige Enzyme in der oben beschriebenen Weise blockiert werden konnten. Früher beliebte Methoden, wie Zugabe von Natriumthiosulfat- oder Natriumsulfidlösungen, wurden durch die Aufnahme von schwefelhaltigen Aminosäuren verdrängt. Brauchbare Erfolge (43) bei akuten und chronischen Vergiftungen erzielte aber erst die Anwendung von 2,3-Dimercaptopropanol-(1), ursprünglich im Zweiten Weltkrieg als BAL (= British Anti - Lewisite) zur Entgiftung des Kampfstoffs Lewisit entwickelt. COATES und JONES (44) bestimmten die Komplexbildungskonstanten der Hg^{2+} - BAL - Komplexe mit $\log K_1 = 25,74 \pm 0,45$ und $\log K_2 = 8,61 \pm 0,10$. Die Komplexe sind also noch erheblich stabiler als z.B. der Hg^{2+} -EDTA-Komplex mit $\log K_1 = 21,8$ (45). BAL bietet deshalb eine gute Gewähr, mit seinen beiden Mercaptogruppen in erfolgreiche Konkurrenz zu den Enzymen zu treten und damit den Organismus zu entgiften.

So erzielte man ansehnliche Erfolge mit BAL bei Vergiftungen durch anorganische Quecksilberverbindungen. Handelte es sich jedoch um organisch gebundenes Quecksilber, so zeigte sich gerade nach der Therapie mit BAL ein erhöhter Quecksilbergehalt ausgerechnet im Gehirn (46,47). Diesem äußerst unerwünschten Nebeneffekt steht allerdings die Entgiftung des

gesamten Körpers, besonders eine verstärkte Gallenaus-scheidung von Quecksilber (48), gegenüber, so daß die Bedeutung des BAL als Antidot für Quecksilber dadurch nicht zurückgegangen ist.

Der Mechanismus, der für die verstärkte Anreicherung des Quecksilbers im Gehirn verantwortlich ist, konnte bisher nicht restlos geklärt werden. BERLIN und Mitarbeiter (49) vermuteten, daß der Komplex $(\text{MeHg})_2 \text{BAL}$ durch seine Löslichkeit in polaren, organischen Lösungsmitteln leicht in die Blutbahn gelangt. CANTY und Mitarbeiter (50-52) untersuchten daraufhin die Bildung und Stabilität von Komplexen aus Thiolen und Dithiolen mit organisch gebundenem Quecksilber. Einen weiteren Schritt zur Aufklärung der Reaktionsweise lieferte dabei ihre Erkenntnis, daß die mit BAL gebildeten Komplexe organisch gebundenen Quecksilbers nicht sehr stabil sind. Sie zerfallen nämlich in organischen Lösungsmitteln irreversibel und setzen dabei das besonders giftige Diorganylquecksilber frei; z.B.:



Diese Ergebnisse deuten immerhin einen Weg an, auf dem sich die unerwünschte Nebenreaktion im Gehirn mit Hilfe einer therapeutisch abgestimmten BAL-Dosierung zurückdrängen ließe.

An dieser Stelle sollten auch neuere Untersuchungen von SUMINO, YAMAMOTO und KITAMURA (53) erwähnt werden, die Na_2SeO_3 als Antidot bei Methylquecksilber-Vergiftungen mit Erfolg einsetz-

ten. Dabei wurde Quecksilber im Gehirn nicht angereichert.

1.4. Die Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie

Quecksilber und Schwefel neigen, wie das vorangegangene Kapitel zeigt, stark dazu, miteinander Bindungen einzugehen. Diese "Ligatophilie" führt zudem in der Regel zu besonders stabilen Verbindungen. So ist das Löslichkeitsprodukt von Quecksilber(II)-sulfid mit $pK_L = 54$ (54) das kleinste aller bekannten Verbindungen. Deswegen wird es als einzige ungiftige Hg-haltige Verbindung bezeichnet (55). Das erscheint freilich angesichts seiner Beteiligung am natürlichen Quecksilberkreislauf (s.Abb. 1) zumindest umstritten.

1.4.1. Erklärung durch das HSAB-Konzept

Die Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie wird bestätigt durch das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases), das durch PEARSON (7 - 10) aufgestellt wurde. Er griff dabei auf eigene Überlegungen (56) und Arbeiten von EDWARDS (56, 57), AHRLAND, CHATT und DAVIES (58) sowie SCHWARZENBACH (59) zurück. Die HSAB-Theorie teilt die anorganischen und organischen Reaktionspartner in "harte" oder "weiche" Lewis-Säuren bzw. -Basen ein. Hierbei bezeichnet man jene Donor-Atome als harte Basen, die über eine geringe Polarisierbarkeit und hohe Elektronegativität verfügen, die nur schwer zu oxidieren sind und leere Orbitale mit hoher Energie besitzen. Harte Säuren zeichnen sich durch Akzeptoratom aus, die einen kleinen Radius, eine hohe positive Oxidationsstufe und eine damit verbundene, meist hohe effektive Kernladung

haben und sich deshalb nur schwer polarisieren lassen. Die gegenteiligen Eigenschaften kennzeichnen die entsprechende weiche Spezies.

Dieses Ordnungsprinzip und das Postulat, daß harte Säuren bevorzugt mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen zu stabilen Produkten reagieren, liefern meist gut abschätzbare Voraussagen und Erklärungen für das Verhalten von Reaktionspartnern. Die hier beschriebene Klassifizierung zeigt auf, daß bei der Kombination "hart - hart" ein ionisch gebundenes Produkt entsteht, während sich bei der Reaktion "weich - weich" eine kovalente Bindung ausbildet.

Bei der Weiterentwicklung des HSAB-Prinzips versuchten viele Autoren, neben den beschriebenen nur qualitativen Unterscheidungsmerkmalen auch quantifizierbare Parameter einzuführen (60-62). Dabei werden meist Reaktionen zwischen der weichen Säure Hg^{2+} und den weichen Basen mit Schwefel als Donoratom zur Charakterisierung von weich-weichen Verbindungsbildungen aufgeführt.

1.4.2. Anwendung in der Analytik

Auch in der Analytik macht man sich die Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie zunutze. An dieser Stelle kann hierzu nur ein kurzer Überblick gegeben werden. Die klassische Form der gravimetrischen Quecksilberbestimmung als HgS (63) ist weit verbreitet und wird auch im Umweltschutz eingesetzt (64). Bei organischen Verbindungen benutzt man Thiosulfat als Fällungsmittel (65). Mit titrimetrischen Verfahren lassen sich geringe

Mengen Thiosulfat (66, 67) und Sulfid (67, 68) bestimmen. Bei photometrischen Bestimmungsmethoden werden Liganden am Quecksilber oft durch schwefelhaltige Komponenten verdrängt. Das geschieht etwa bei der Bestimmung von Sulfit (69), Sulfid (70, 71) und Thiosulfat (72).

2. ALLGEMEINER TEIL - ERGEBNISSE

2.1. Thio-Komplexe des Quecksilber(II)

2.1.1. Untersuchungen in Lösungen

2.1.1.1. Überblick

Die Umwandlung von schwarzem β -HgS (Metacinnabarit) durch Lösen in Na_2S -Lösungen und anschließende Thermolyse in rotes α -HgS (Cinnabarit) ist eine altbekannte Methode, um den begehrten roten Pigmentfarbstoff Zinnober zu erhalten (73-76). Bei der in Lösung vorliegenden Verbindung vermutete JANDER (77) ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{HgS}$. KNOX (78) folgerte dann aus der EMK von Ketten, daß es sich um das komplexe Anion $[\text{HgS}_2]^{2-}$ handeln müsse. Diese Hypothese wurde von MARTIN (79) sowie DUBEY und GHOSH (80) durch Löslichkeitsuntersuchungen und konduktometrische Messungen bestätigt.

2.1.1.2. Geochemische Aspekte

Versuche, die Entstehung von Lagerstätten des Quecksilbersulfids aufzuklären, veranlaßten auch Geologen dazu, sich mit dem System $\text{HgS}-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ zu beschäftigen. Die geringe Löslichkeit von HgS konnte nämlich nicht in Einklang gebracht werden mit der vermuteten hydrothermalen Entstehung (81) der Sulfiderzlagerstätten. So erklärte KRAUSKOPF den Mechanismus des HgS-Transports mit der Bildung von Thiokomplexen des

Quecksilbers, die sich in alkalischen, sulfidhaltigen Lösungen ergeben (82). DICKSON und TUNELL (83, 84) untersuchten die Löslichkeit von HgS in solchen Lösungen sehr ausführlich und variierten dabei die Konzentrationen von Na_2S und NaOH sowie den Druck (10^5 bis $1,8 \cdot 10^8$ Pa) und die Temperatur (323 bis 523 K). Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeit von HgS mit dem Anstieg der Na_2S - und der NaOH -Konzentrationen zunimmt, während die Erhöhung des Drucks geringfügig entgegenwirkt. Bei der Temperaturabhängigkeit ergab sich, daß die Löslichkeitskurve bei etwa 370 K ein Minimum durchläuft und danach steil ansteigt. Trotz weiterer Untersuchungen von NEPEINA und PESHCHEVITSKII (85) sowie SEVRJUKOV und KORJAKIN (68) besteht bis heute keine endgültige Klarheit, ob pH-Wert und Sulfidionenkonzentration in den angeblich erzbildenden Lösungen hoch genug waren, um den Komplex in merklichen Mengen entstehen zu lassen. Außerdem nimmt die Löslichkeit von Na_2S in Wasser bei sehr hohen pH-Werten ab (86). So wurden diese Überlegungen kürzlich von KHODAKOVSKII, POPOVA und OZEROVA (87) aufgegriffen und fortgeführt.

2.1.1.3. Ramanspektrometrische Befunde

Die bisher postulierte Zweierkoordination des Quecksilbers durch Sulfidionen wurde dann von COONEY und HALL (88) bestätigt. Sie nahmen ein Ramanspektrum einer Auflösung von HgS in Na_2S -Lösung auf und beobachteten lediglich eine einzige scharfe Bande bei 352 cm^{-1} . Dies bedeutet, daß nur die lineare Anordnung mit gleichen Hg-S -Abständen der Symmetrie $D_{\infty h}$ möglich ist - ein Ergebnis, das bei der von Quecksilber

häufig bevorzugten Zweierkoordination (89) nicht weiter überrascht.

Diese Angaben werden von eigenen Untersuchungen bestätigt. Besonderer Wert wurde hierbei auf die Variation der Konzentrationen von Na_2S und HgS gelegt, um eventuell Verbindungen mit höher koordiniertem Quecksilber zu erhalten. Durch die Aufnahme von Raman-Spektren dieser Lösungen konnte jedoch bewiesen werden, daß sich unabhängig von den absoluten Konzentrationen und den Konzentrationsverhältnissen von HgS zu Na_2S nur eine einzige Spezies in Lösung bildet. Alle Spektren zeigten nämlich im relevanten Bereich nur eine einzige, sehr intensive Bande bei 351 cm^{-1} (s.Abb. 3).

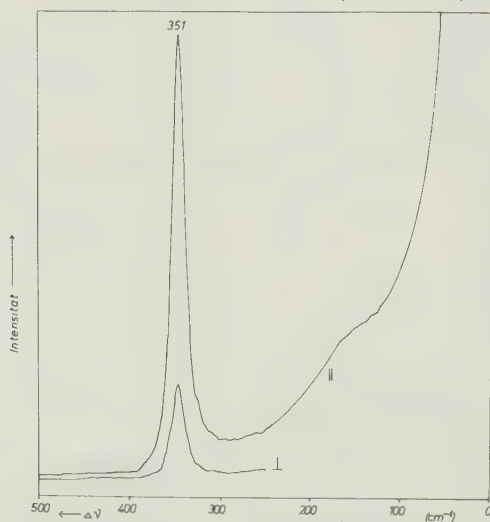


Abb. 3: Raman-Spektrum von $[\text{HgS}_2]^{2-}$ in Wasser

(Kr-Ionen-Laser mit 647,1 nm und 200 mW Leistung; Polarisationsmessung mit Multipass-Anordnung; Auflösung 10 cm^{-1})

Diese symmetrische Valenzschwingung vom Typ Σ_g^+ der komplexen Einheit $^-S-Hg-S^-$ besitzt einen Depolarisationsgrad von 0.2, was sich aus der Integration der Bandenflächen ergab.

Tab. 2: $[HgS_2]^{2-}$ in Wasser bei Überschuß von Na_2S

$\Delta v (cm^{-1})$	Intensitäten	Zuordnung	Schwingungsrasse
351	vs(p)	$\nu_s (SHgS)$	Σ_g^+
1656	w(b)	$\delta (H_2O)$	A_1
2573	s	$\nu_s (SH)$	A_1
3240	mw(vb,d)	$\nu_s (OH)$	A_1

Tab. 3: Abkürzungen für Schwingungsformen, Intensitäten, Bandenformen und Polarisationsgrad

ν_s, ν_{as}, ν_e	Valenzschwingung		
$\delta_s, \delta_{as}, \delta_e$	Deformationsschwingung		
	(s = symmetrisch, as = antisymmetrisch, e = entartet)		
γ	nichtebene Deformationsschwingung		
ρ	Rocking-Schwingung		
ω	Wagging-Schwingung		
τ	Torsionsschwingung		
R	Rotationsschwingung (Libration)		
T	Translationsschwingung		
vs	sehr stark	b	breit
s	stark	vb	sehr breit
ms	mäßig stark	d	diffus
m	mäßig	sh	Schulter
mw	mäßig schwach		
w	schwach	p	polarisiert
vw	sehr schwach	dp	depolarisiert

2.1.1.4. Elektronische Übergänge

2.1.1.4.1. UV-Spektren als Ausgangspunkt

Weitere Informationen über die Struktur von Molekülen bzw. von Komplexionen liefern spektrophotometrische Untersuchungen. Besonders bei kleinen Molekülen lassen sich mit Hilfe der Elektronenspektroskopie gute Aussagen machen über Symmetrie und Bindungscharakter der betreffenden Teilchen. Da das Hg^{2+} -Ion wegen seiner vollbesetzten 5d-Niveaus nicht zu den Übergangsmetallkationen gezählt wird, sind Absorptionen im sichtbaren Bereich, die von d-d-Übergängen herrühren würden, nicht zu erwarten. Untersucht man nun eine wäßrige Lösung von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$, so zeigen sich im UV-Bereich hingegen zwei Absorptionen. Die energiereichere Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 229,8 \text{ nm}$ ($\tilde{\nu} = 43,52 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) mit einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 4,9 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ist dabei einem elektronischen Übergang des HS^- -Ions zuzuordnen und stimmt in der Lage des Absorptionsmaximums und dem Wert von ϵ genau mit dem Ergebnis früherer Arbeiten von DAINTON (90) überein. Auch die Beobachtungen von EREMIN und KISELEVA (91) mit $\lambda = 230 \text{ nm}$ sowie GIGGENBACH (92) mit $\lambda = 229 \text{ nm}$ bestätigen die eigenen Untersuchungen.

Die niederfrequente Bande ist im Spektrum von reinem Natriumsulfid nicht zu beobachten und deshalb dem Komplexion $[\text{HgS}_2]^{2-}$ zugehörig:

$$\lambda_{\text{max}} = 255,5 \text{ nm} \quad (\tilde{\nu}_{\text{max}} = 39,14 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{Halbwertsbreite } \Delta\lambda_{1/2} = 25,4 \text{ nm}$$

$$\text{Transmissionsgrad } T = 13,8\%$$

$$\text{Extinktion } E = 0,860$$

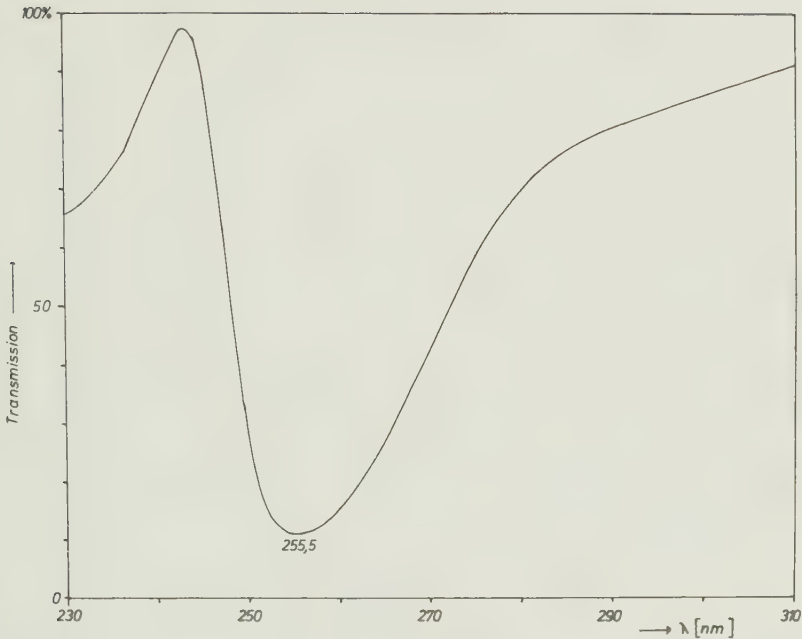


Abb. 4: UV-Spektrum einer 0,1 M $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ -Lösung
(Lösungsmittel und Referenz: wäßrige 0,9 M
 Na_2S -Lösung; Schichtdicke $d = 0,01 \pm 0,001$ mm)

Bei einer Konzentration der $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Lösung von $0,1 \pm 0,01 \text{ mol l}^{-1}$
und einer Küvettschichtdicke von $0,01 \pm 0,001$ mm ergibt sich
der molare dekadische Extinktionskoeffizient zu

$$\begin{aligned} \epsilon &= 8,6 \pm 1,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= 8,6 \pm 1,6 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Frequenzlage, Bandenform und die Größenordnung des molaren
Extinktionskoeffizienten lassen den Schluß zu, daß es sich bei
der beobachteten Absorption um eine "charge-transfer"-Bande
handelt (93). Eine theoretische Betrachtung der möglichen Elek-
tronenübergänge soll im Folgenden diese Annahme untermauern.

2.1.1.4.2. Orbitalbetrachtungen am $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Ion

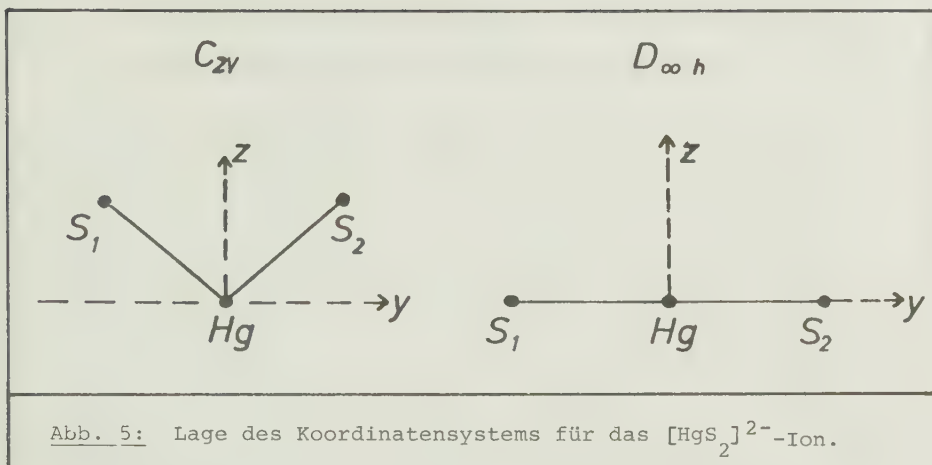
Die Erstellung eines Korrelationsdiagramms nach dem WALSH-Verfahren (94) erlaubt auf qualitativer Basis anhand der Elektronenbesetzung eine Aussage über den räumlichen Bau und die möglichen elektronischen Übergänge. Für das dreiatomige $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Ion des Typs AB_2 bedeutet dies, daß man die energetische Lage der Molekülorbitale in Abhängigkeit vom Bindungswinkel zwischen 90° (Symmetrie: C_{2v}) und 180° (Symmetrie: $\text{D}_{\infty h}$) kontinuierlich aufträgt.

Aus der Elektronenkonfiguration der beteiligten Atome



ergeben sich die für die Bindungsbildung relevanten Valenzorbitale. Beim Quecksilber als Zentralatom sind dies das 6s- und die drei 6p-AOs, für die Schwefelliganden die 3s- und die drei 3p-AOs.

Zunächst werden die Symmetrien der Atomorbitale, ihre möglichen Kombinationen zu Molekülorbitalen und deren daraus resultierende energetische Lage betrachtet. Die Wahl der Koordinatenachsen erfolgt in der in Abb. 5 gezeigten Weise, wie sie für AB_2 -Moleküle üblich ist.



Die Atomorbitale werden nun für die jeweilige Symmetrierasse mit Hilfe der Charakterentafeln (95) klassifiziert.

Tab. 4: C_{2v} - und $D_{\infty h}$ -Charakterentafeln

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$D_{\infty h}$	$C_{\infty}(\gamma)$	i	
a_1	1	1	1	1	σ_g	1	1	
a_2	1	1	-1	-1	σ_u	1	-1	
b_1	1	-1	1	-1	π_g	$2\cos\varphi$	2	
b_2	1	-1	-1	1	π_u	$2\cos\varphi$	-2	

Dabei werden jeweils die gleichen Orbitale der zwei Schwefel-liganden durch Linearkombination zu "Gruppenorbitalen G" zusammengefaßt und gemeinsam klassifiziert.

Tab. 5: Klassifizierung der Valenzatomorbitale von $[\text{HgS}_2]^{2-}$ nach Symmetrierassen. (Die Numerierung der Gruppenorbitale ist willkürlich).

C_{2v} (gewinkelt)			$D_{\infty h}$ (linear)		
S_2	Hg	Rasse	Rasse	Hg	S_2
$G_1 (s + s)$	s	a_1	σ_g	s	$G_1 (s + s)$
$G_3 (p_y - p_y)$	p_z				$G_3 (p_y - p_y)$
$G_5 (p_z + p_z)$					
$G_8 (p_x - p_x)$	-	a_2	σ_u	p_y	$G_2 (s - s)$
					$G_4 (p_y + p_y)$
$G_7 (p_x + p_x)$	p_x	b_1	π_g	-	$G_6 (p_z - p_z)$
					$G_8 (p_x - p_x)$
$G_2 (s - s)$	p_y	b_2	π_u	p_z	$G_5 (p_z + p_z)$
$G_4 (p_y + p_y)$				p_x	$G_7 (p_x + p_x)$
$G_6 (p_z - p_z)$					

Für die Bildung der Molekülorbitale des Komplexions aus den Atomorbitalen des Quecksilbers und den Gruppenorbitalen der Schwefelliganden gelten folgende Regeln:

1. Aus gruppentheoretischen Überlegungen dürfen nur Orbitale derselben Symmetrierasse linear kombiniert werden.
2. Die Zahl der MOs muß gleich der Zahl der AOs der entsprechenden Symmetrie sein.

3. Die energetischen Unterschiede der kombinierenden Atomorbitale dürfen nicht zu groß sein.

2.1.1.4.3. Korrelationsverfahren nach WALSH

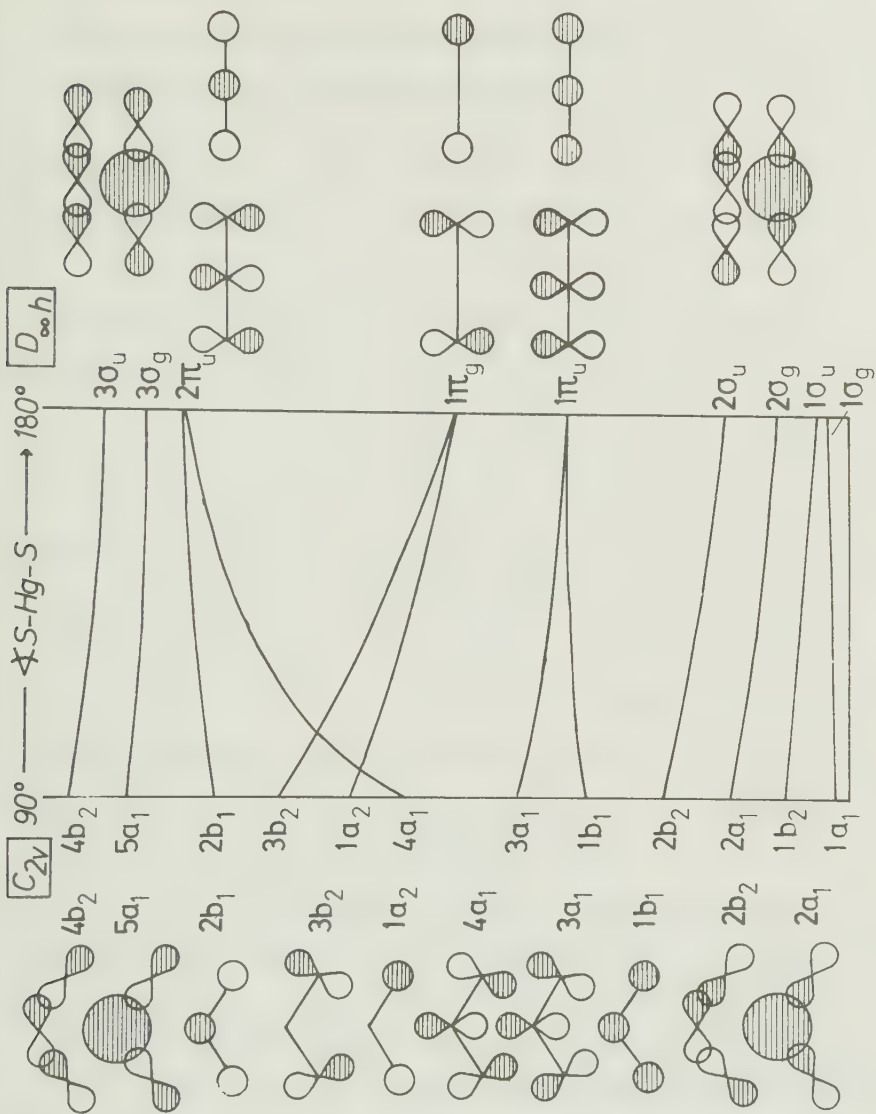
WALSH in seiner Originalarbeit (96) und spätere Autoren (97,98) postulieren eine andere Termfolge für AB_2 -Moleküle. Bei einem Bindungswinkel von 90° betrachten sie das s-Orbital des Zentralatoms A mit der Rasse a_1 als nichtbindend. Deshalb senken sie es gegenüber dem zweifach entarteten, anti-bindenden π_u -Orbital der linearen Anordnung stark ab. Angesichts der energetischen Lage des 6s-Orbitals des Quecksilbers erscheint es beim $[HgS_2]^{2-}$ jedoch sinnvoll, dieses AO an der Linearkombination zu MOs zu beteiligen. Die vorliegende Arbeit lehnt sich deshalb in der Argumentation an HERZBERG (99a) an.

Abbildung 6 (s. S. 33) zeigt die durch die möglichen Kombinationen entstandenen Molekülorbitale, ihre Symmetrien und die energetischen Korrelationen beim Übergang von der gewinkelten zur linearen Geometrie.

Für die Konstruktion des Korrelationsdiagramms waren die nachstehenden Überlegungen maßgebend:

1. Bei Änderung des Bindungswinkels werden nur die Orbitale des Schwefels bewegt.
2. Mit Abnahme des Bindungswinkels verkleinert sich bei den aus p_x - und p_z -Orbitalen gebildeten MOs das Überlappungsintegral zwischen Quecksilber- und Schwefel-AOs.

3. Bei sehr kleinem Bindungswinkel ($\approx 90^\circ$) können die AOs der beiden Schwefelliganden miteinander in Wechselwirkung treten, besonders bei der Beteiligung von p_x - und p_z -AOs. Bei bindendem Charakter führt dies zu einem Absinken der Orbitalenergie ($1a_1$, $1b_1$, $2b_1$ und $5a_1$), bei gegenphasiger Überlappung zu einer weiteren Erhöhung ($1b_2$, $2b_2$, $1a_2$, $3b_2$ und $4b_2$). Wegen des großen Hg-S-Abstandes ist dieser Effekt relativ gering.
4. Die Energiezunahme des ursprünglich zweifach entarteten $1\pi_u$ -Zustandes beim Übergang in die $3a_1$ -Symmetrie beruht darauf, daß bei einem Bindungswinkel von 90° die drei p_z -Orbitale keinen bindenden Zustand aufrechterhalten können. Stabilisierend wirkt hier der bindende Charakter der beiden Schwefel- p_z -AOs. Analoges gilt für den Übergang des $2\pi_u$ -Zustandes in das Orbital vom a_1 -Typ. Das $4a_1$ -MO verliert durch den geringen Wert des Überlappungsintegrals weitgehend seinen antibindenden Charakter und wird durch die bindende Wechselwirkung der beiden Schwefel-AOs weiter stabilisiert.
5. Die beiden Gruppenorbitale G_1 und G_2 , die aus den beiden $3s$ -Orbitalen linearkombiniert wurden, bleiben - unabhängig vom Bindungswinkel - nichtbindende Orbitale. Wegen ihrer niedrigen energetischen Lage vermögen sie nicht, mit symmetriegleichen AOs des Quecksilbers zu kombinieren. Nach Punkt 3 wirkt der Übergang $1\sigma_g \rightarrow 1a_1$ leicht stabilisierend; der Übergang $1\sigma_u \rightarrow 1b_2$ ist dagegen mit geringer Energiezunahme verbunden.



Füllt man nun im Korrelationsdiagramm die MOs mit den 16 Valenzelektronen des Dithiomercurat-Ions auf und vergleicht die Gesamtenergien für $D_{\infty h}^-$ und C_{2v} -Symmetrie, so wird deutlich, daß die lineare Anordnung bevorzugt ist. Das entscheidende Kriterium ist hierbei die Besetzung der beiden zweifach entarteten, nichtbindenden $1\pi_g$ -MOs.

Im gewinkelten Molekül besitzen dagegen die korrelierenden $1a_2$ - und $3b_2$ -MOs antibindenden Charakter, da die Schwefel-AOs gegenphasig überlappen.

2.1.1.4.4. Diskussion des UV-Spektrums

Als Grundzustand des Dithiomercurat-Ions resultiert demzufolge die Elektronenkonfiguration

$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$$

mit dem Termsymbol $^1\Sigma_g^+$.

Als erster angeregter Zustand ergibt sich die Elektronenkonfiguration

$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3 (2\pi_u).$$

Je nach Gesamtbahndrehimpuls und Gesamteigendrehimpuls sind die Terme

$$^1\Sigma_u^+, ^1\Sigma_u^-, ^1\Delta_u; ^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^-, \text{ und } ^3\Delta_u$$

möglich.

Aus Auswahlregeln für elektronisch erlaubte Übergänge gelten (99b):

1. Änderung der Quantenzahl Λ für die Gesamtdrehimpuls-
komponente längs der Molekülachse

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

2. Multiplizität $M = 2 S + 1$ bleibt erhalten

$$\Delta S = 0$$

3. Das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen für die am Übergang beteiligten Wellenfunktionen muß der irreduziblen Darstellung einer Komponente des Dipolmomentvektors in der betreffenden Symmetriegruppe entsprechen.

4. Laportesche Regel

$$g \longleftrightarrow u; \quad g \not\longleftrightarrow g; \quad u \not\longleftrightarrow u.$$

Nach diesen Auswahlregeln ist also allein der Übergang

$$1 \Sigma_g^+ \longleftrightarrow 1 \Sigma_u^+$$

elektronisch erlaubt. Ihm ist auch die beobachtete Bande bei $39,14 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen, da die Größe von ϵ einen elektronisch nicht erlaubten Übergang ausschließt.

Die Betrachtung des MO-Schemas (Abb. 7) zeigt, um welche Art von Elektronenübergang es sich handelt. Die vier π_u -MOs unterscheiden sich wegen des großen Energieunterschiedes zwischen den 6p-AOs des Quecksilbers und den p-Gruppenorbitalen der Schwefelatome energetisch kaum von der Ausgangslage der kombinierten AOs. Demzufolge haben neben den nichtbindenden $1\pi_g$ -Elektronen auch die $1\pi_u$ -Elektronen fast nichtbindenden Charakter und sind an den Schwefelliganden lokalisiert. Der Bindungsgrad der Hg-S-Bindung beträgt also nur wenig über 1. Zum zweiten

wird plausibel, daß es sich bei dem $1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow 1\Sigma_u^+$ -Übergang um einen "charge-transfer"-Übergang handelt, da die $2\pi_u^*$ -MOs den 6p-AOs des Quecksilbers weitgehend entsprechen. So findet eine Ladungsübertragung von den Schwefelliganden auf das Quecksilber-Zentralatom statt.

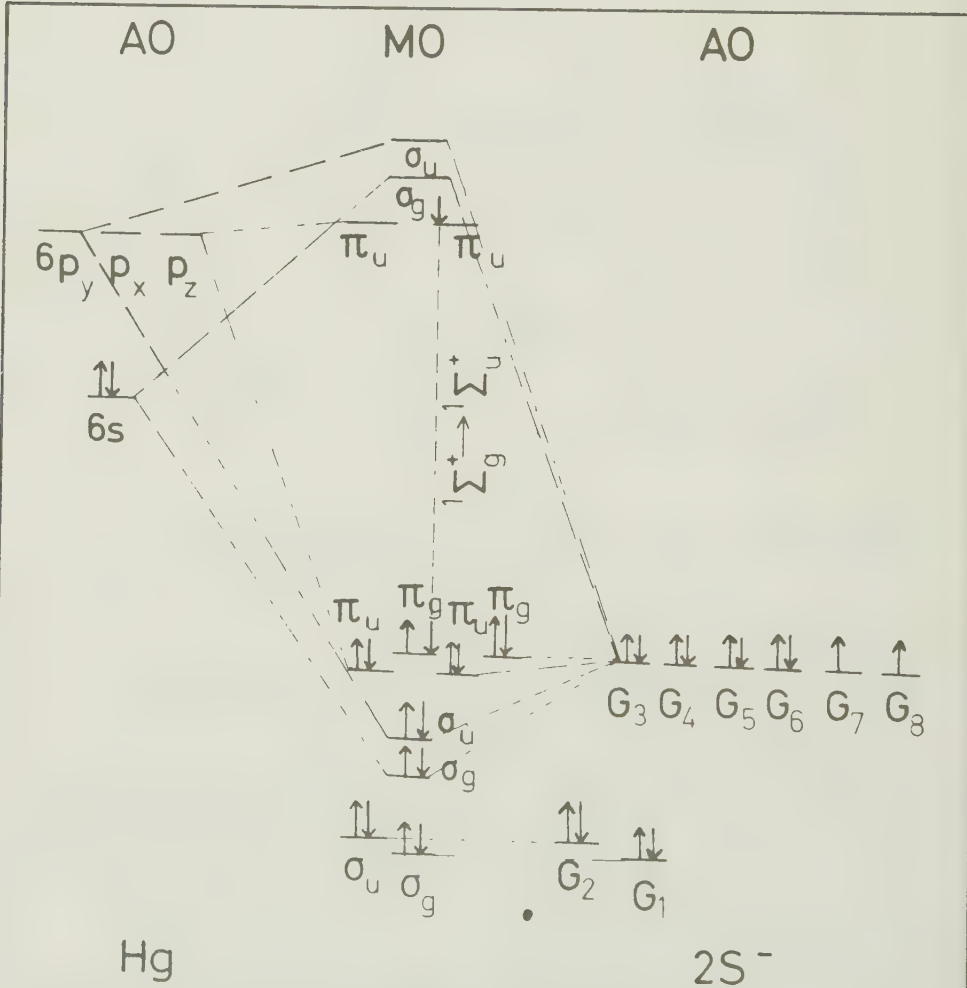


Abb. 7: MO-Schema des $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Ions mit erlaubtem Elektronenübergang. (Die Schwefel-AOs sind zu den Gruppenorbitalen der Tab. 5 zusammengefaßt.)

Aufgrund von Vergleichen mit dem isoelektronischen HgCl_2 , dessen Spektren sorgfältig analysiert wurden (100 bis 106), darf auch für den angeregten Zustand des $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Ions eine lineare Geometrie angenommen werden.

2.1.1.5. Stabilität und Löslichkeit des Komplexes

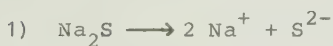
Bei den in 3.1.1.1. beschriebenen Versuchen zeigte sich, daß sich bei einem Verhältnis Na_2S zu HgS von 1:1 eine vollständige Lösung des HgS selbst nach mehrtägigem Rühren nicht erreichen ließ. Auch Zugabe von NaOH zur Erhöhung der Sulfidionenkonzentration führte nicht zum Erfolg.

Eine theoretische Betrachtung der gekoppelten Gleichgewichte und ihrer Gleichgewichtskonstanten bestätigt dies. In der Tat ist es unmöglich, HgS in den Konzentrationsverhältnissen der letzten fünf Ansätze von 3.1.1.1. vollständig unter Komplexbildung in Natriumsulfidlösungen zu lösen. SCHWARZENBACH und WIDMER (107) bestimmten die Komplexbildungskonstante für die Reaktion

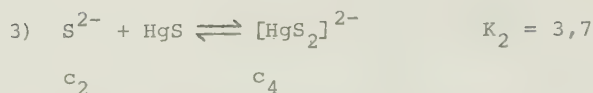
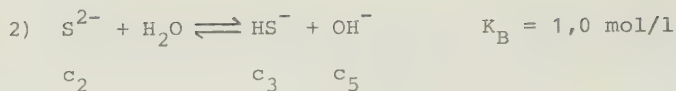


mit $K_2 = 3,7$ (pK = -0,57)

Unter Berücksichtigung des Hydrolysegleichgewichts der Sulfidionen mit der Basenkonstante $K_B = 1,0$ (108) und der vollständigen Dissoziation des gelösten Natriumsulfids lassen sich mit den Reaktionen



c_1



folgende Gleichungen für die verschiedenen Konzentrationen aufstellen:

$$c_1 = c_2 + c_3 + c_4 \quad (\text{Gleichung 1})$$

Die Eigenhydrolyse des Komplexes nach



kann wegen der geringen Größe der Basenkonstante mit

$$K_B = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l bzw. } pK_B = 8,30 \quad (107)$$

vernachlässigt werden, ebenso wie die freien Ionen Hg^{2+} und S^{2-} , die aus der Lösung von HgS in Wasser entstehen ($pK_L = 54$).

Die Konzentration c_5 der Hydroxylionen wird durch das Hydrolysegleichgewicht der Sulfidionen und durch gegebenenfalls zugesetztes $NaOH$ bestimmt. Somit ergibt sich:

$$c_5 = c_3 + c_6 \quad (\text{Gleichung 2}),$$

wobei c_6 die Konzentration der zugesetzten Natronlauge ist.

Aus der 2. Reaktionsgleichung folgt:

$$\frac{c_3 \cdot c_5}{c_2} = \frac{c_3^2 + c_6 c_3}{c_2} = K_B \longrightarrow c_2 = \frac{c_3^2 + c_6 c_3}{K_B} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Reaktion 3 führt zu:

$$\frac{c_4}{c_2} = K_2 \longrightarrow c_4 = K_2 \cdot c_2 = \frac{K_2}{K_B} (c_3^2 + c_6 c_3) \quad (\text{Gleichung 4})$$

Setzt man die Gleichungen (3) und (4) in Gleichung (1) ein, so ergibt sich:

$$c_1 = \frac{c_3^2 + c_6 c_3}{K_B} + c_3 + \frac{K_2}{K_B} (c_3^2 + c_6 c_3)$$

c_3 ist jetzt nur noch eine Funktion der beiden unabhängigen Variablen c_1 und c_6 :

$$c_3 = - \frac{K_B + c_6 + K_2 c_6}{2(1 + K_2)} + \sqrt{\left(\frac{K_B + c_6 + K_2 c_6}{2(1 + K_2)} \right)^2 + \frac{K_B c_1}{1 + K_2}}$$

(Gleichung 5)

Die im Gleichgewichtszustand vorliegenden Konzentrationen bei verschiedenen Vorgaben von c_1 und c_6 zeigt Tab.6. Ihre letzte Spalte gibt an, bis zu welchem Verhältnis sich HgS in der vorgegebenen Na_2S -Lösung komplexieren läßt.

Tab. 6: Nach Gleichung 5 berechnete Werte der Konzentrationen c_2 , c_3 und c_4 im Gleichgewicht (alle Angaben in mol/l)

c_1 [Na_2S]	c_6 [NaOH]	c_2 [S^{2-}]	c_3 [HS^-]	c_4 [$[\text{HgS}_2]^{2-}$]	Grenzverhältnis $\text{Na}_2\text{S} : \text{HgS}$
2,0	0	0,30	0,55	1,12	1,8 : 1
2,0	5,0	0,40	0,08	1,49	1,3 : 1
1,0	0	0,13	0,36	0,49	2,0 : 1
1,0	1,0	0,18	0,16	0,66	1,5 : 1
0,1	0	0,005	0,073	0,020	5,0 : 1

Aus diesen Überlegungen und Berechnungen ist auch klar ersichtlich, daß Versuche, den Komplex in Wasser zu lösen, zum Scheitern verurteilt sind. In diesem Falle ist c_1 die Gesamtkonzentration des in Wasser eingebrachten Komplexes, c_6 aber Null,

da ja keine Natronlauge vorgelegt wird. Die Gleichgewichtskonzentrationen c_2 , c_3 und c_4 stellen sich dann genauso - wie oben beschrieben - ein. Der Komplex ist also nur in konzentrierter Natriumsulfidlösung unzersetzt löslich.

Alle anderen Versuche führen sofort zum Ausfall von schwarzem Quecksilber(II)-sulfid, wie die Experimente bestätigen.

2.1.2. Untersuchungen am $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ als Festkörper

2.1.2.1. Darstellung

Ausgangspunkt für viele frühere Untersuchungen war die in 2.1.1.1. beschriebene Umwandlung von schwarzem in rotes Quecksilber(II)-sulfid. Viele Autoren versuchten in der Folgezeit, die in Lösung befindliche Zwischenstufe in Substanz zu isolieren. Ausführlich und kritisch gewürdigt wurden diese sich teilweise widersprechenden Ergebnisse in einer früheren Arbeit des Verfassers (109). In der vorliegenden Untersuchung nun wurden folgende drei Darstellungsmethoden angewandt:

2.1.2.1.1. Einengung der wäßrigen Lösung des Komplexes

Alle Produkte, die nach dieser Methode hergestellt wurden, enthielten Kristallwasser und waren mehr oder weniger stark verunreinigt mit überschüssigem Sulfid und mit durch Oxidation entstandenen Oxosäuren des Schwefels. Auch der Einsatz von anderen, großvolumigen Kationen, wie Ba^{2+} , $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$, führte nicht zur Bildung definierter Produkte. Ein Ausfällen mit Alkohol oder anderen polaren Lösungsmitteln setzte meist schwarzes HgS frei, das dann nicht wieder in Lösung zu bringen war. Diese Methode wurde nicht weiter verfolgt, da ja aufgrund der theoretischen Überlegungen im vor-

hergehenden Kapitel immer ein Sulfidüberschuß notwendig ist und dadurch die erwähnten Schwierigkeiten auftreten.

2.1.2.1.2. Sinterreaktionen

Ein zweiter Weg wurde mit Hilfe von Sinterreaktionen und unter Einsatz sehr fein gemahlener, inniger Gemische von α -HgS und wasserfreiem Na_2S erprobt. Echte Schmelzreaktionen sind hierbei nicht möglich, da sich rotes Quecksilber(II)-sulfid bereits unterhalb seines Sublimationspunktes von 856 K in Quecksilber und Schwefel zersetzt (110). Wegen der Aggressivität des Natriumsulfids wurden Korundtiegel für die Reaktionen benutzt. Dabei wurden zwei verschiedene Apparaturen verwendet. Durch die Inertgasapparatur sollte die Oxidation des Sulfids vermieden werden. Als Nachteil stellte sich jedoch

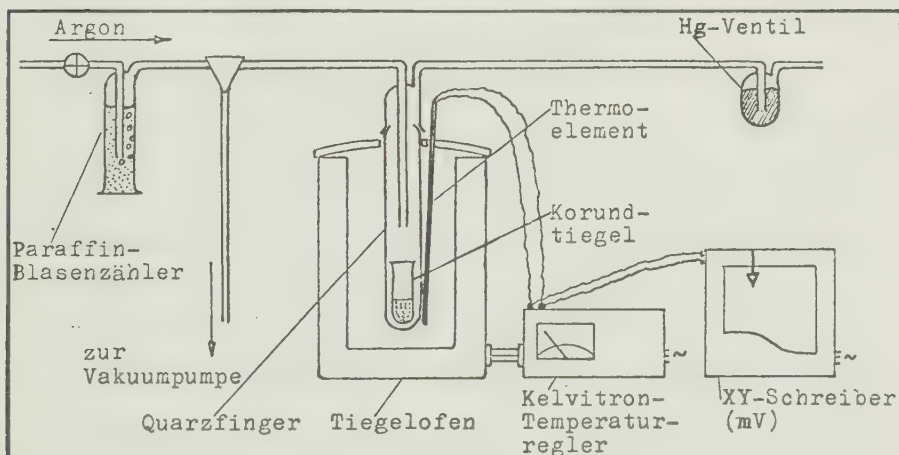
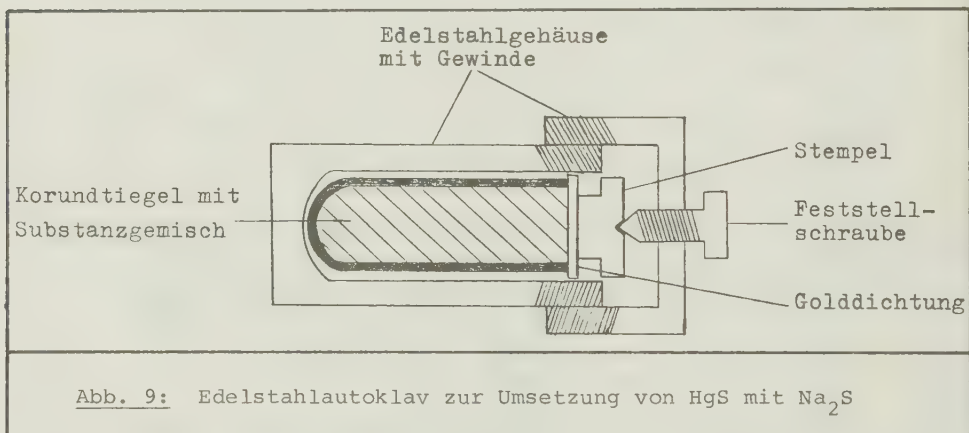


Abb. 8: Inertgasapparatur für Sinterreaktionen von HgS mit Na_2S

heraus, daß schon bei relativ niedrigen Temperaturen elementares Quecksilber "ausgeschwitzt" wurde, das sich in Form von Tröpfchen im Quarzfinger niederschlug.

Um das Verdampfen von Quecksilber zu verhindern, wurden weitere Versuche in einem Edelstahlautoklaven angestellt. Dabei wurde der plangeschliffene Korundtiegel mit einer Goldscheibe abgedichtet. Die Reaktionstemperaturen konnten so um etwa 50 K erhöht werden, ohne daß es zur Zersetzung kam.



Die Reaktionen wurden mit äquimolaren Mengen von Na₂S bzw. BaS und HgS durchgeführt. Guinier-Aufnahmen und IR-Spektren wurden zur Identifizierung der Reaktionsprodukte herangezogen. Sie belegten in allen Fällen die Bildung des Dithiomercurats(II), zeigten aber auch Verunreinigungen durch nicht vollständig umgesetzte Ausgangsstoffe. Versuche zur Umkristallisation schlugen fehl, wie weiter unten aufgezeigt wird.

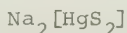
HOPPE und Mitarbeiter (111) berichteten kürzlich über Reaktionen von K_2S und HgS . Sie erhitzen ein Gemisch der binären Sulfide im Verhältnis 3,1 zu 1 in einer Duranglasampulle sieben Tage lang bei 653 K unter Argon und erhielten ein "leuchtend zitronengelbes Pulver". Die Strukturaufklärung von "gelblichen, nahezu farblosen Nadeln", die sie aus einer Schmelze von K_2S und HgS (10:1) erhielten, ergab eine Verbindung mit der Formel $K_6[HgS_4]$, die in der Raumgruppe $P 6_3mc - C_{6v}^4$ kristallisiert. Quecksilber ist nahezu tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben und bildet gemeinsam mit ihnen das isolierte Anion $[HgS_4]^{6-}$, das sich in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung anordnet.

2.1.2.1.3. Umsetzungen in Ethanol

Bei diesem dritten Verfahren wurde die Löslichkeit von Natriumsulfid in Ethanol ausgenutzt. Anfänglich wurde Na_2S eingesetzt, das durch Entwässern von $Na_2S \cdot 9 H_2O$ gewonnen wurde. Da sich aber Verunreinigungen nie völlig vermeiden ließen, wurde ein neues Verfahren entwickelt. Hierbei wurde H_2S -Gas in eine ethanolische Natriumethylatlösung unter Inertgasatmosphäre bis zur Sättigung eingeleitet. Sodann wurde die äquimolare Menge weiterer Natriumethylatlösung zugesetzt und so eine sehr reine Na_2S -Lösung in Ethanol erhalten.



In einer Versuchsreihe wurde dann festes, rotes HgS zu dieser Lösung gegeben und aufgeschlämmt. Die Konzentrationsverhältnisse von Na_2S zu HgS wurden dabei zwischen 10:1 und 1:1 variiert. Das Ende dieser mehrtägigen, heterogenen Reaktionen zeigte sich durch Entfärbung der roten Aufschlämmung an. Die farblosen Niederschläge zeichneten sich durch einen hohen Reinheitsgrad aus und wurden als



identifiziert. Aussehen, IR- und Raman-Spektren, sowie Guinier-Aufnahmen und analytische Daten waren in allen Fällen identisch.

Aufgrund dieser Befunde wurden die Umsetzungen in Ethanol als beste der drei erprobten Methoden zur Synthese von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ erkannt.

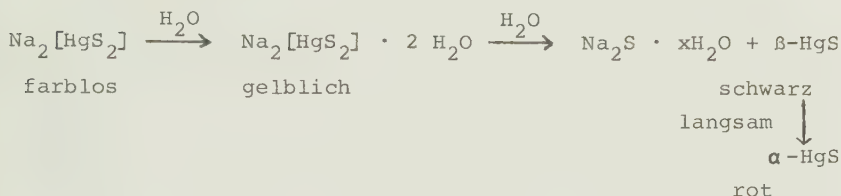
2.1.2.2. Eigenschaften und chemisches Verhalten

Das wasserfreie Dinatrium-dithiomercurat(II) fällt bei der Präparation in ethanolischer Lösung als farbloser, feinkristalliner Niederschlag an. Bei Aufbewahrung unter trockenem Stickstoff ist das saubere Produkt unbegrenzt haltbar.

Spuren von Feuchtigkeit jedoch bewirken eine schnelle Zersetzung. Zunächst bildet sich eine gelblich gefärbte Verbindung, die sich - wie in 2.1.2.1.1. beschrieben - auch aus den wäßrigen Lösungen durch Einengen isolieren läßt. Sie wurde aufgrund analytischer Daten als Dihydrat charakterisiert (109). Bei weiterer Einwirkung von Feuchtigkeit kommt es zur Schwarzfärbung durch das Zersetzungsprodukt $\beta\text{-HgS}$, das sich allmählich

in die stabilere Modifikation des roten α -HgS (Zinnober) umwandelt.

Die Zersetzung läuft also nach folgendem Schema ab:



Die Gegenwart von Protonen und Lichteinwirkung beschleunigen die Zersetzung stark. Das Verhalten gegen unpolare Lösungsmittel ist indifferent. Bei polaren, organischen Lösungsmitteln (s.3.1.1.3.) kommt es jedoch bisweilen zur Lösung, der stets sofort die Zersetzung folgt. Unzersetzt löslich ist der Komplex nur in alkalischen, sulfidhaltigen Lösungen, wie in Kapitel 2.1.1.5. beschrieben wurde.

Die thermische Stabilität des Komplexes ist erstaunlich hoch. Beim Erhitzen der Substanz in einer Apparatur zur Bestimmung des Festpunktes bis 610 K kam es weder zur Zersetzung noch zur Schmelze. Lediglich bei 480 K zeigte sich eine leichte Gelbfärbung, die auch nach dem Abkühlen erhalten blieb. Hierbei dürfte es sich um Polysulfide als Oxidationsprodukte von sulfidischem Schwefel handeln, da die Experimente nicht unter Inertgas stattfanden. Im Hochvakuum war bei Temperaturen bis zu 473 K keine Spur einer beginnenden Zersetzung oder Sublimation zu beobachten.

2.1.2.3. Schwingungsspektrometrische Befunde

2.1.2.3.1. Probenpräparation

Die Aufnahme der Infrarot- und Raman-Spektren war zunächst mit einigen Schwierigkeiten bei der Probenpräparation verbunden. Die große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit bedingte bei der IR-Spektrometrie eine rasche Einbettung in die Matrix und einen sehr trockenen Probenraum. Das üblicherweise als Matrix verwandte Kaliumbromid enthält immer Spuren von Wasser, die das Spektrum sofort verfälschten.

Als beste Methode der Probenpräparation erwies sich eine Nujol-Suspension zwischen Polyethylenscheiben.

Bei der FIR-Spektrometrie tauchten wegen der speziellen Meßtechnik - die Probe wird mit einer Polyethylenmatrix verpreßt und in einer evakuierten Probenkammer vermessen - keine Probleme auf.

Bei der Aufnahme von Raman-Spektren wurde die Probe in einer zugeschmolzenen Glaskapillare bei geringer Leistung (20 - 30 mW) schnell vermessen. Höhere Laser-Leistung und langsames Registrieren des Spektrums führen nämlich leicht zur Zersetzung und damit Verfälschung der Intensitätsverhältnisse.

2.1.2.3.2. Diskussion der Schwingungsspektren

Abbildung 10 zeigt die IR- und FIR-spektrometrischen Ergebnisse, Abbildung 11 das Raman-Spektrum. Oberhalb von 400 cm^{-1} lassen sich keine Schwingungsbanden beobachten. Die fehlende Koinzidenz von IR- und Raman-Spektren im Valenzschwingungsbereich deutet darauf hin, daß die Elementarzelle ein Symmetrie-

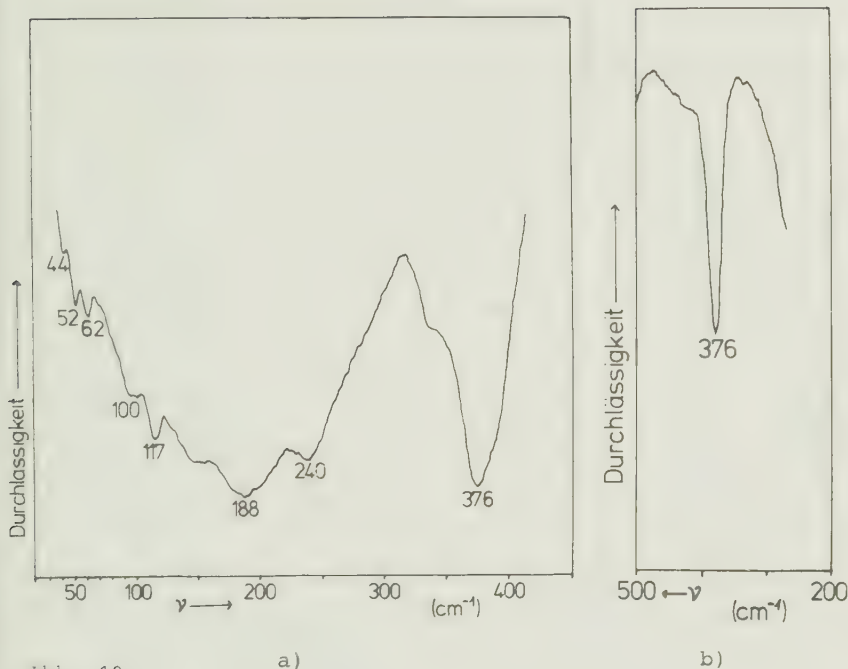


Abb. 10:

- a) FIR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$
(7/30 mg Polyethylen-Preßling; Auflösung 5 cm^{-1})
- b) IR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$
(Nujol-Suspension zwischen Polyethylenscheiben)

zentrum enthält, und daß also ein echtes Alternativverbot besteht. So läßt sich die intensitätsstärkste Bande im Raman-Spektrum (342 cm^{-1}) der symmetrischen, im IR-Spektrum (376 cm^{-1}) der antisymmetrischen Valenzschwingung der komplexen Baugruppe $[\text{HgS}_2]^{2-}$ zuordnen.

Anfangs aufgetretene Banden bei 322 cm^{-1} (Ra) und 338 cm^{-1} (IR) konnten als die entsprechenden Valenzschwingungen des

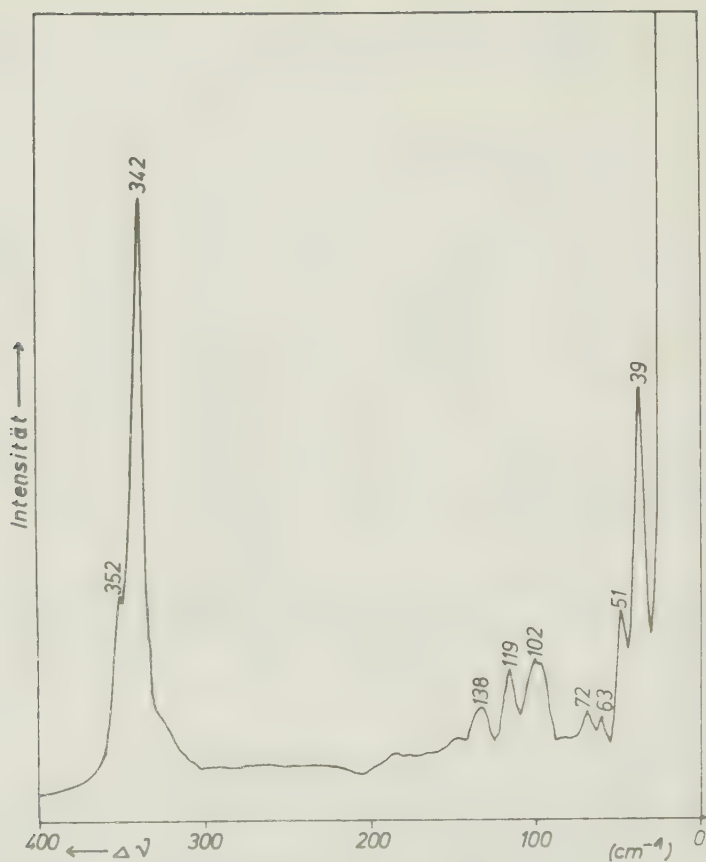


Abb. 11: Raman-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$
(Kapillarmethode; Ar-Ionen-Laser mit 514,5 nm
und 30 mW Leistung; Auflösung 5 cm^{-1})

Dihydrats identifiziert werden. Das aus wässrigem Medium synthetisierte $\text{Na}_2[\text{HgS}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigte in seinen Spektren nur diese beiden Werte. Die Abnahme der Schwingungsfrequenzen ist leicht einzusehen, da die Hg-S-Bindungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt werden.

Abbildung 10b zeigt deutlich, wie bei sorgfältiger Probenpräparation des sauberen Produktes selbst IR-Spektren einwandfrei erhalten werden können.

Die geringe niederfrequente Verschiebung von ν_s um 9 cm^{-1} gegenüber dem Wert des freien Ions in Lösung bestätigt außerdem die Annahme, daß der Kristallverband aus den diskreten Ionen $[\text{HgS}_2]^{2-}$ und Na^+ aufgebaut ist. Eine höhere Koordinierung des Quecksilbers müßte nämlich die Frequenzen der Valenzschwingungen wesentlich stärker senken. Dies ist z.B. beim Übergang von HgCl_2 mit KZ = 2 und $\nu_s = 313\text{ cm}^{-1}$ (112) zum $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ mit KZ = 4 und $\nu_s = 264\text{ cm}^{-1}$ (113) der Fall. Außerdem wäre bei starken Wechselwirkungskräften zwischen benachbarten $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Ionen eine kompliziertere Bandenstruktur im Valenzschwingungsbereich zu erwarten, wie es z.B. beim Quecksilber(II)-sulfid der Fall ist. Denn die Quecksilberatome sind im roten hexagonalen α -HgS verzerrt oktaedrisch koordiniert, da sich die unendlichen (-S-Hg-S-Hg-)-Ketten durch Resonanzbindungen schraubenförmig anordnen (114, 115). Das schwarze β -HgS dagegen kristallisiert im kubischen Zinkblende-gitter mit Koordinationstetraedern für Quecksilber und Schwefel (115 - 117). Beide Modifikationen wurden von mehreren Autoren (118 - 124) spektrometrisch untersucht. Über die Zuordnung der - im Vergleich zum $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ zahlreicheren - Banden herrscht allerdings keine Übereinstimmung.

Schwieriger als die Zuordnung der Valenzschwingungen gestaltet sich die Deutung der (S-Hg-S)-Deformationsschwingung. Vergleichsdaten aus der Literatur fehlen hier völlig. Einen

Anhaltspunkt bietet hier lediglich das zum $[\text{HgS}_2]^{2-}$ isoelektronische Quecksilber(II)-chlorid. Wegen des stark kovalenten Charakters der Hg-Cl-Bindungen kristallisiert HgCl_2 mit linearer Anordnung in einem Molekülgitter (125). Die Hg-Cl-Abstände sind dabei mit 225 pm fast gleich lang wie im gasförmigen Zustand mit 229 pm (126). Die Entfernungen zu den nächsten Chlor-Atomen mit 2mal 334 pm und 2mal 363 pm sind schon größer als die Summe der van-der-Waalsschen Radien mit 330 pm - van-der-Waals-Radius für Hg: 150 pm (89), für Cl: 180 pm (127). Die Valenzschwingungen des festen Quecksilber(II)-chlorids wurden von allen Autoren (112, 128 - 131) übereinstimmend gedeutet und stimmen mit eigenen Beobachtungen überein, während die Deformationsschwingung ursprünglich falsch bei 74 cm^{-1} interpretiert wurde (132). Dies lag wohl daran, daß sie nicht direkt, sondern nur auf dem Umweg über die Bandenspektren im UV-Bereich beobachtet werden konnte. Neuere Arbeiten (119, 130, 131, 133) kommen jedoch zu dem Schluß, daß der richtige Wert für die Deformationsschwingung bei 101 cm^{-1} liegt.

Einen guten Aufschluß über die Zuverlässigkeit der Zuordnungen bringt die Berechnung der Kraftkonstanten der Bindungen. Auf der Basis des "allgemeinen Valenzkraftfeldes (GVFF)" ergeben sich für das dreiatomige Molekül HgX_2 mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie nach SIEBERT (132) folgende Gleichungen:

$$\lambda_1 = (f_r + f_{rr}) \mu_X$$

$$\lambda_2 = 2d (2\mu_{\text{Hg}} + \mu_X)$$

$$\lambda_3 = (f_r - f_{rr}) (2\mu_{\text{Hg}} + \mu_X)$$

Im Potentialansatz für das allgemeine Valenzkraftfeld ist mit der Einführung der Wechselwirkungskonstanten f_{rr} berücksichtigt, daß bei der Verzerrung einer Bindung oder eines Winkels auch benachbarte Bindungen oder Winkel verzerrt werden. " f_r " ist die Valenzkraftkonstante, "d" die Deformationskraftkonstante.

Mit $\mu_X = \frac{1}{m_X}$ und $\lambda = 5,891 \cdot 10^{-7} \cdot v^2$ ergibt sich:

$$f_r = 5,891 \cdot 10^{-7} \left(\frac{v_1^2}{2\mu_X} + \frac{v_3^2}{4\mu_{Hg} + 2\mu_X} \right)$$

$$f_{rr} = 5,891 \cdot 10^{-7} \left(\frac{v_1^2}{2\mu_X} - \frac{v_3^2}{4\mu_{Hg} + 2\mu_X} \right)$$

$$d = \frac{5,891 \cdot 10^{-7} \cdot v_2^2}{4\mu_{Hg} + 2\mu_X}$$

Für das Quecksilber(II)-chlorid errechnen sich dabei mit

$$v_s = v_1 = 314 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta = v_2 = 101 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{as} = v_3 = 376 \text{ cm}^{-1}$$

die Kraftkonstanten wie folgt:

$$f_r = 2,12 \text{ N cm}^{-1}$$

$$f_{rr} = -0,061 \text{ N cm}^{-1}$$

$$d = 0,079 \text{ N cm}^{-1}$$

Der Wert von d liegt hier im Verhältnis zu f_r in realistischeren Größenordnungen als bei den Berechnungen von SIEBERT (132). Dieser weist ausdrücklich auf den zu niedrigen Wert

hin, da die Größe von d ein Maß für den Anteil an kovalenter Bindung sei. Beim HgCl_2 beträgt nach ALLEN und WARHURST (134) der ionische Charakter der Hg-Cl -Bindung etwa 25%.

Beim $[\text{HgS}_2]^{2-}$ ist wegen der in Kapitel 1.4. beschriebenen Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie ein höherer Wert für die Deformationskraftkonstante zu erwarten. Außerdem ist die Tendenz des Schwefels, Anionen auszubilden und dadurch ionogene Bindungsanteile zu verstärken, geringer als beim Chlor - Elektrodenaffinität für S : 200 kJ/mol (135), für Cl: 348 kJ/mol (136). Aufgrund von Intensität, Lage und Bandenform kämen für die Deformationsschwingung des $[\text{HgS}_2]^{2-}$ die Werte 62 cm^{-1} und 117 cm^{-1} in Betracht. Während der niedrigere Wert eine viel zu kleine Kraftkonstante von $d = 0,028 \text{ N cm}^{-1}$ liefert, ergibt sich mit $\delta = 117 \text{ cm}^{-1}$ für d der Wert $0,098 \text{ N cm}^{-1}$, der etwas höher als beim HgCl_2 liegt.

Die inneren Schwingungen des Dithiomercurats(II) zeigen folgende Werte:

$$\nu_s = \nu_1 = 342 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta = \nu_2 = 117 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{as} = \nu_3 = 376 \text{ cm}^{-1}$$

Hieraus berechnen sich die Kraftkonstanten zu:

$$f_r = 2,12 \text{ N cm}^{-1}$$

$$f_{rr} = 0,093 \text{ N cm}^{-1}$$

$$d = 0,098 \text{ N cm}^{-1}$$

Die Wechselwirkungskonstante f_{rr} beträgt beim $[\text{HgS}_2]^{2-}$ 4,4% von f_r . Dieses Verhältnis spricht für Teilchen mit Einfachbindungen (132).

Aussagen über die äußeren Schwingungen des $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ lassen sich nur sehr beschränkt machen, da die Struktur der Verbindung nicht bekannt ist. Die Lage und die Intensität der starken Bande im Raman-Spektrum bei 39 cm^{-1} deuten jedoch darauf hin, daß sie einer Rotationsschwingung des komplexen Anions zuzuordnen ist. Das stark oblate Polarisierbarkeitsellipsoid bewirkt mit seiner großen Anisotropie bei einer Libration eine starke Änderung der Polarisierbarkeit und damit große Intensität im Raman-Effekt.

Die breite Absorption - mit dem Maximum bei 188 cm^{-1} - im FIR-Spektrum dürfte zur Translationsschwingung der Natriumkationen gehören. Sie wird allgemein um 200 cm^{-1} erwartet und verursacht in der Regel breite Banden.

Tabelle 7 faßt die getroffenen Zuordnungen zusammen.

Tab. 7: Zuordnung der Banden im Schwingungsspektrum des kristallinen $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$

FIR (Abb. 10)		Raman (Abb. 11)		Zuordnung
(cm^{-1})	Intensität	(cm^{-1})	Intensität	
376	vs	352	m	$\nu_{\text{as}}(\text{S-Hg-S})$
		342	vs	$\nu_{\text{s}}(\text{S-Hg-S})$
240	s(b)			} T(Na)
188	vs			
150	s(sh)			
		138	w	Gitterschwingung
117	ms	119	mw	$\delta(\text{S-Hg-S})$
100	m	102	mw	} Gitterschwingungen
		72	w	
62	mw	63	w	
52	mw	51	m	
44	w			
		39	s	R(S-Hg-S)

2.2. Thiosulfato-Komplexe des Quecksilber(II)

In der Literatur sind seit langem Verbindungen beschrieben, die Quecksilber(II) und Thiosulfat enthalten (137). Die unterschiedlichen Bruttoformeln



erlauben jedoch keinen Schluß darüber, ob die Verbindungen als Komplexe oder nur als Doppelsalze vorliegen.

Auch die Untersuchungen in Lösungen, die sich hauptsächlich mit der Größe der Komplexbildungskonstanten beschäftigten, widersprechen sich teilweise (138). Angesichts dieser Unsicherheiten erschien es sinnvoll, Arbeiten sowohl in Lösung als auch mit kristallinem Material durchzuführen.

2.2.1. Untersuchungen im wäßrigen Medium

2.2.1.1. Komplexbildungskonstanten

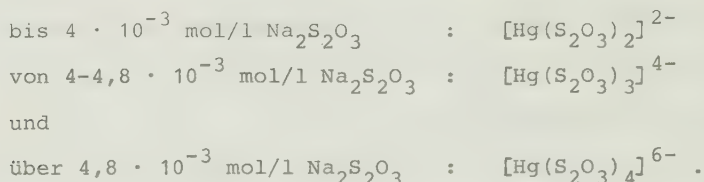
Über eine 1:1-Verbindung aus Quecksilber(II) und Thiosulfat wird nur in zwei Arbeiten berichtet. SAXENA (139) deutet ihre Existenz aus konduktometrischen Messungen, die unter Zugabe von Quecksilber(II)-nitratlösung zu vorgelegter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung stattfanden. P'YANKOV und BRAZOVSKAYA (140) glauben, sie beim Schütteln von HgO mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gefunden zu haben. Diese Arbeit war nur als "Abstract" zugänglich und konnte deshalb nicht überprüft werden.

Die Existenz der 1:2-Verbindung



wurde zuerst von KOLTHOFF und MILLER (141) bei polarographischen Untersuchungen an der Quecksilbertropfenelektrode nachgewiesen. TOROPOVA (142, 143) fand dann mit Hilfe von potentiometrischen Methoden noch höher koordinierte Komplexe, die

sich in Abhängigkeit von der Konzentration an Thiosulfat bilden. Bei einer Konzentration an Quecksilber(II) von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l dominieren folgende Komplexe:



Die Arbeiten von TOROPOVA wurden dann von NYMAN und SALAZAR (144) mit Hilfe der Polarographie überprüft und teilweise widerlegt. Denn für die Existenz des Tetrakisthiosulfato-Komplexes fand diese Arbeitsgruppe keinen Beweis. Sie legte vielmehr den Dominanzbereich des $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ für Konzentrationen von 10^{-3} bis 0,6 mol/l an freiem Thiosulfat (bei einer Konzentration an Quecksilber(II) von $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) fest. Das Bisthiosulfatomercurat(II) überwiegt nur bis zu einer Konzentration von 10^{-3} mol/l an freiem Thiosulfat bei gleichzeitiger Quecksilber(II)-Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch eine japanische Arbeitsgruppe (145).

KULLBERG (146) unterzog das System $\text{HgO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kalorimetrischen Studien. Er arbeitete dabei in Konzentrationsbereichen von 85 bis 335 mmol/l Thiosulfat bei einem etwa 1000-fachen Unterschub an Quecksilber(II). So kommt sein Ergebnis, nur den dreifach koordinierten Komplex beobachtet zu haben, nicht überraschend. Die gemessene Bildungsenthalpie zeigt mit ihrem negativen Wert, daß die Bildung des Komplexes stark exotherm

verläuft.

Dies ist bei einem stabilen Komplex auch zu erwarten.

Die Komplexbildungs- bzw. Stabilitätskonstanten " β " mit

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n}$$

wurden von verschiedenen Autoren in guter Übereinstimmung berechnet (s.Tab. 8).

Die Stabilitätskonstante für den zweifach koordinierten Komplex des isoelektronischen Gold(I) wurde kürzlich von SKIBSTED und BJERRUM (147) mit $\log \beta_2 = 28$ berechnet. Sie benutzten dabei die Vier-Parameter-Gleichung von EDWARDS (148)

$$\log \beta_n = n (\alpha \cdot E + \beta \cdot H - \log 55).$$

E und H sind Parameter des Liganden, wobei E ein Maß für die Nucleophilie und H für die Basizität sind. α und β sind Parameter des Metallions. Hierbei gibt der Wert von α die Weichheit des Metallions an, ähnlich wie der KLOPMAN-Parameter E (149). Da Quecksilber(II) mit $\alpha = 6,8$ etwas weicher ist als Gold(I) mit $\alpha = 6,5$, paßt der etwas niedrigere Wert von β_2 für den Goldkomplex gut zu den Berechnungen für den entsprechenden Quecksilberkomplex.

Die Stabilität dieser Verbindungen ist im Vergleich zu anderen Komplexen von Quecksilber(II) und Gold(I) sehr hoch und liegt auch innerhalb der Komplexe mit Thiosulfat als Ligand an der Spitze. Wie bereits in Kapitel 1.3.3.2. bzw. 1.4.2. erwähnt, hat diese hohe Stabilität auch praktische Bedeutung im Umweltschutz (33) und in der Analytik (66,72).

Tab. 8: Stabilitätskonstanten von Komplexen des Quecksilber(II) und des Gold(I) mit Thiosulfat

Metall	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	Literatur
Hg(II)	29,9	32,3	33,6	142
Hg(II)	29,4			143
Hg(II)	29,3	30,8		144
Hg(II)		$\log K_3=2,5$		145
Au(I)	28,0			147

2.2.1.2. Ramanspektrometrische Ergebnisse

Mit Hilfe des Ramaneffektes sollte nun versucht werden, die verschiedenen Spezies von Komplexen des Quecksilber(II) mit Thiosulfat nachzuweisen. Denn bei wechselnder Koordination müßte sich die Quecksilber-Ligand-Valenzschwingung stark verschieben, wie es z.B. beim Übergang von HgCl_2 zum $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ der Fall ist (s. 2.1.2.3.2.). Auch die S-O-Valenzschwingungen und besonders die Rocking-Schwingung der S-SO_3 -Einheit sollten Veränderungen beim Wechsel der Koordinationszahl erfahren.

Trotz einer Variation des Konzentrationsverhältnisses

$\text{Hg}^{2+} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ von 1:2 bis 1:8 konnte ramanspektrometrisch nur eine einzige Form des Komplexes nachgewiesen werden. Abb. 12a zeigt, daß bei einem Verhältnis von $\text{Hg}^{2+} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:3$ nur Schwingungsfrequenzen von komplex gebundenem Thiosulfat zu beobachten sind. Bei einem Überschuß von Thiosulfat bleiben alle Banden aus Abb. 12a erhalten; zusätzlich sind weitere Peaks zu

beobachten, die in ihrer Frequenzlage genau dem freien Thiosulfat in wäßriger Lösung entsprechen. Abb. 12b zeigt ein solches Spektrum, bei dem das Verhältnis Quecksilber(II) zu Thiosulfat 1:4 beträgt.

Aufgrund dieses spektrometrischen Befundes wird offensichtlich, daß in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich der Tristhiosulfatokomplex des Quecksilber(II) dominiert. Der von TOROPOVA (142) postulierte Tetrakisthiosulfatokomplex kann nach den hier vorliegenden Ergebnissen in Übereinstimmung mit NYMAN und SALAZAR (144) als nicht existent angesehen werden. Der von allen genannten Verfassern gefundene Bisthiosulfatkomplex existiert nach deren eigenen Angaben nur in solchen niedrigen Konzentrationsbereichen, daß er sich der Untersuchung mit Hilfe des Ramaneffekts entzieht und auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden kann.

Eine vollständige Schwingungsanalyse des freien $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ -Ions in Lösung ist sehr erschwert, da das Ion mit seinen 16 Atomen $3N - 6 = 42$ Schwingungsfreiheitsgrade besitzt. Zudem ist die Zahl der beobachteten Banden des Lösungsspektrums viel geringer. Eine Punktgruppe mit hoher Symmetrie und dadurch bedingtem hohen Entartungsgrad ist jedoch unmöglich.

Die Grundschwingungen des freien Thiosulfat-Ions in wäßriger Lösung liegen jedoch energetisch weit genug auseinander, um eindeutige Identifikationen zu erlauben. So lassen sich viele Aussagen gewinnen, wenn man die Frequenzlage von freiem und komplex gebundenem Thiosulfat vergleicht. Eine Gegenüberstellung zeigt Tabelle 9.

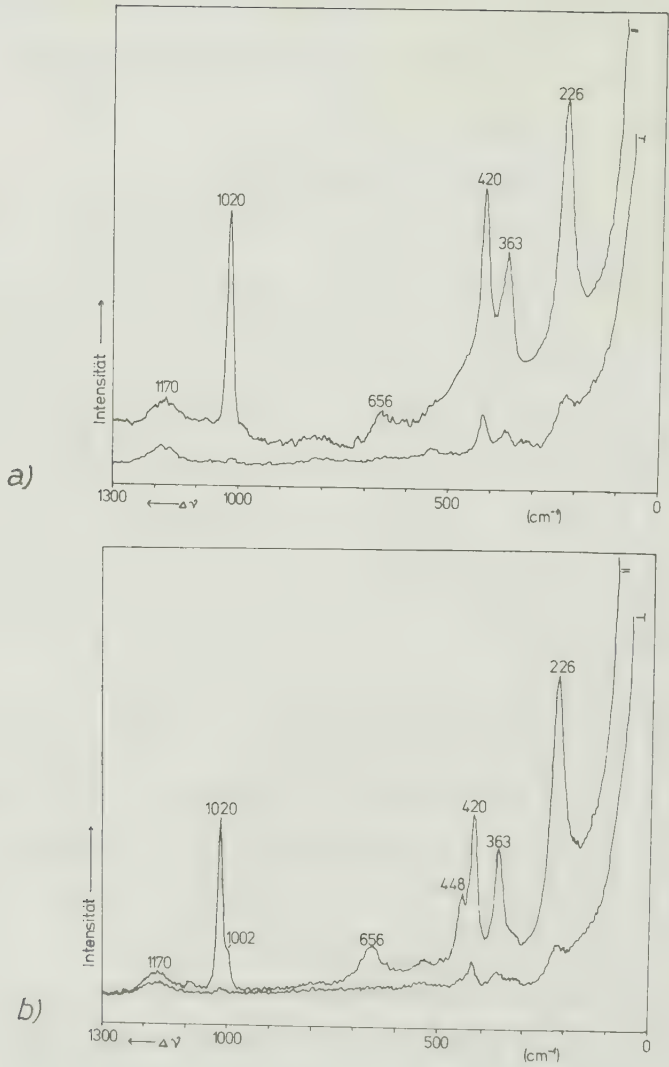


Abb. 12: Raman-Spektrum einer Auflösung von HgO in wäßrigen Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Verhältnis $\text{Hg}^{2+} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bei a) 1:3, bei b) 1:4 (Kr-Ionen-Laser mit 647,1 nm und 140 mW Leistung; Polarisationsmessung mit 180° -Streuordnung; Auflösung 10 cm^{-1}).

Tab. 9: Schwingungsfrequenzen der wäßrigen Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ (Ramanspektren)

Zuordnung	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$			$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$		
	nach SIEBERT (150) cm^{-1}	eigene Messung cm^{-1}	Intensität	cm^{-1}	Intensität	
$\nu_s(\text{SO})$	995	1002	m(p)	1020	s(p)	
$\nu(\text{SS})$	446	449	s(p)	420	s(tp)	
$\delta_s(\text{SO}_3)$	669	670	w(b,p)	656	w(b,p)	
$\nu_e(\text{SO})$	1123	1124	vw(b,dp)	1170	w(b,dp)	
$\delta_e(\text{SO}_3)$	541	540	vw(b,dp)	539	vw(b,dp)	
$\rho(\text{SSO}_3)$	335	339	w(b,dp)	363	ms(p)	
$\nu_s(\text{HgS})$	-	-	-	226	vs(p)	

Das Sinken der S-S-Valenzschwingung unter gleichzeitiger hypsochromer Verschiebung der S-O-Valenzschwingungen zeigt, daß das Thiosulfat über das Schwefelatom an Quecksilber koordinativ gebunden ist. Durch die Ausbildung der Hg-S-Bindung wird nämlich die S-S-Bindung geschwächt, während die S-O-Bindung verstärkt wird. Außerdem läßt sich die an Intensität stärkste Bande im Komplex bei 226 cm^{-1} nur der symmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zuordnen.

Die beiden Deformationsschwingungen werden in ihrer Frequenzlage durch die Komplexbildung nur wenig beeinflusst. Dagegen ist die starke Verschiebung und Intensitätserhöhung der Rockingschwingung der SSO_3 -Baugruppe nicht sofort verständlich.

Hier kann nur eine Betrachtung der möglichen Symmetrie des gesamten Moleküls weiterhelfen.

Aufgrund der Dreibindigkeit des Quecksilbers und der gewinkelten Anordnung am Schwefelatom sind folgende Punktgruppen möglich:

- a) C_{3h} : Das Gerüst $Hg(S-S)_3$ ist planar, jeweils eine S-O-Bindung der drei Liganden liegt in der Spiegelebene.
- b) C_{3v} : Das Gerüst HgS_3 ist planar, die SO_3 -Gruppen klappen jeweils in die gleiche Richtung aus dieser Ebene. Je eine S-O-Bindung liegt damit auf der vertikalen Spiegelebene.
- c) C_3 : Anordnung des Gerüstes wie bei C_{3h} oder C_{3v} mit gleichmäßiger Verdrillung der SO_3 -Gruppen, so daß die Spiegelebenen verloren gehen.
- d) C_1 : Jede beliebige unsymmetrische Anordnung.

Bei der Entscheidung für eine der möglichen Punktgruppen ist es hilfreich, die Lage der negativen Ladungen zu betrachten. Da diese an den Sauerstoffatomen lokalisiert sind, werden sie sich so zueinander orientieren, daß sie bei größtmöglicher Entfernung voneinander der geringsten elektrostatischen Abstoßung unterliegen. Dies läßt sich bei Erhalt der Bindungslängen nur bei C_{3h} ermöglichen. Die Punktgruppe C_{3v} wäre unter diesem Aspekt energetisch sogar besonders ungünstig. Bei C_1 kommt noch hinzu, daß wegen der Ungleichheit der Bindungen und Atomabstände eine starke Aufspaltung zu beobachten sein müßte.

Unter der Annahme von C_{3h} -Symmetrie klassifizieren sich die Normalschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen folgendermaßen (151):

$$\Gamma = 8 A' (R) + 6 A'' (IR) + 9 E' (IR, R) + 5 E'' (R).$$

Dabei sind die Raman-aktiven Schwingungen der Rasse A' polarisiert, der Rasse E' teilpolarisiert und der Rasse E'' depolarisiert. So ergeben sich 22 Schwingungen, die mit Hilfe des Raman-Effektes zu beobachten sein müßten. Da jedoch Fernkopplungen der Schwingungen der einzelnen Thiosulfatgruppen über das schwere Zentralatom Quecksilber nicht zu erwarten sind, kommen zu den symmetriebedingten noch zufällige Entartungen hinzu. Am deutlichsten müßte eine Aufspaltung noch bei den Banden mit hoher Intensität zu beobachten sein. Durch die Symmetrieänderung erhalten nämlich alle Schwingungen sowohl A' - wie E' -Rassen, die sich durch ihr verschiedenes Polarisationsverhalten unterscheiden lassen müßten. Selbst bei genauen Polarisationsmessungen lassen jedoch weder die S-S- noch die Hg-S-Valenzschwingung eine Aufspaltung erkennen.

Die höherfrequente Verschiebung der Rockingschwingung der Thiosulfatgruppe wird verständlich, wenn man den räumlichen Bau der Komplexions betrachtet. Durch die gewinkelte Anordnung am Schwefelatom können die Sauerstoffatome einer benachbarten Thiosulfatgruppe mit den freien Elektronenpaaren des sulfidischen Schwefels in Wechselwirkung treten - ähnlich wie beim UREY-BRADLEY-Potentialansatz (152). Hierdurch wird die Schwingung erschwert, und die Frequenz steigt an. Da auch diese Schwingung eine A' -Rasse besitzt, kann sie mit den beiden benachbarten,

gleichrassigen, sehr intensiven Hg-S- und S-S-Schwingungen vom A'-Typ in Wechselwirkung treten. Wie bei der FERMI-Resonanz (153,154) erhöht sich dadurch ihre Intensität stark, während sich die der beiden benachbarten Schwingungen vermindert. So ist auch zu verstehen, daß - im Gegensatz zum freien Thiosulfat - die Intensität der symmetrischen S-O-Valenzschwingung größer ist, als die der S-S-Schwingung.

An dieser Stelle darf auf noch unveröffentlichte neuere Untersuchungen im Arbeitskreis BREITINGER hingewiesen werden. Löst man nämlich Tetrakis(chloroquecksilber)methan - $\text{C}(\text{HgCl})_4$ - in wäßrigen Thiosulfatlösungen, kommt es zur Ausbildung eines Tetrakis(thiosulfato-S-quecksilber)methanat, in dem das Thiosulfat über das Schwefelatom am Quecksilber koordiniert ist (155,156). Mit dieser Verbindung schließt sich wieder der Bogen zu den Metallo-Komplexen, die in Kapitel 1.2. beschrieben sind.

2.2.2. Festkörperuntersuchungen

2.2.2.1. Darstellungsmethoden

Versuche, aus den oben beschriebenen Lösungen durch Zugabe von Ethanol die Komplexverbindung auszufällen, führten nicht zu einheitlichen Produkten. Um das zur Zersetzung neigende, hochgeladene Anion zu stabilisieren, wurden großvolumige, ebenfalls hochgeladene Kationen eingesetzt. Hierbei erwies sich der Hexamminkobalt(III)-Komplex als am brauchbarsten, der bereits von DONNER (65) zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber benutzt wurde.

2.2.2.2. Schwingungsspektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Schwingungsspektrometrische Befunde über kristalline Thiosulfato-Komplexe sind in der Literatur kaum vorhanden. COSTAMAGNA und LEVITUS (157) beschreiben Komplexe des Platin(II) und des Palladium(II). FREEDMAN und STRAUGHAN (158) versuchen, die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des Thiosulfatanions - über Sauerstoff, über Schwefel oder als Brückenligand - mit Hilfe der Verschiebungen der S-O- bzw. S-S-Valenzschwingungen zu systematisieren. Komplexe des Quecksilbers sind jedoch an keiner Stelle erwähnt.

Mit der Wahl des Hexamminkobalt(III)-Kations wird das Schwingungsspektrum natürlich zusätzlich kompliziert, zumal durch die mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken eine weitere Beeinflussung des Schwingungsverhaltens zu erwarten ist. Durch Vergleiche mit anderen Hexamminkobalt(III)-Salzen und mit den Ergebnissen der Lösungsspektren des Tristhiosulfatomercurat(II) gelingt es dennoch, die Spektren fast völlig zu interpretieren.

Die umfangreichen spektrometrischen Befunde über das Hexamminkobalt(III)-Kation stimmen in der Anzahl der beobachteten Banden und in den Frequenzlagen nicht immer überein - bei NAKAMOTO (159) bestehen z.B. zwischen abgebildetem IR-Spektrum und den Erläuterungen im Text Differenzen von über 100 cm^{-1} . So wurden vom $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ die IR- und Raman-Spektren neu vermessen und den in der jüngeren Literatur aufgeführten Werten und den Ergebnissen des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ gegenübergestellt (s.Tab. 10).

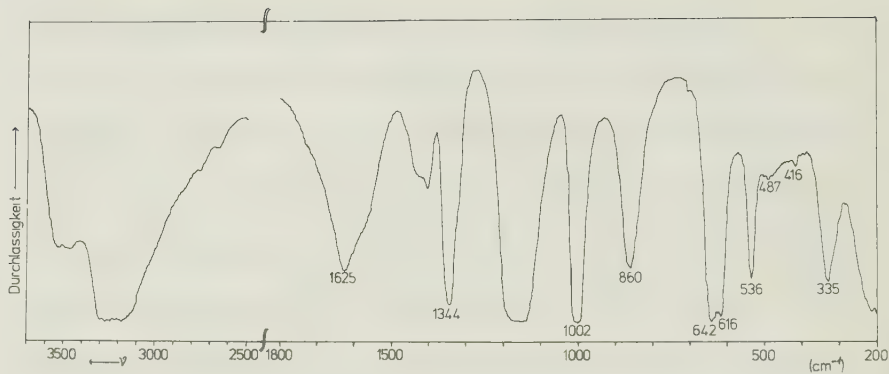


Abb. 13: IR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
(3/300 mg KBr-Preßling)

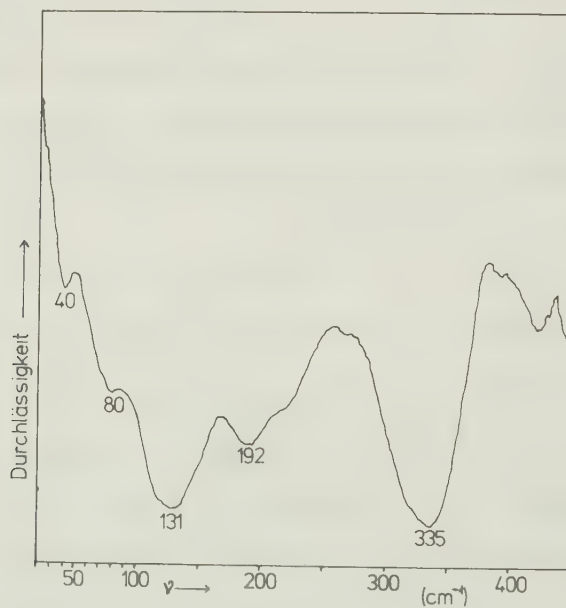


Abb. 14: FIR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
(10/30 mg Polyethylen-Preßling; Auflösung 5 cm^{-1})

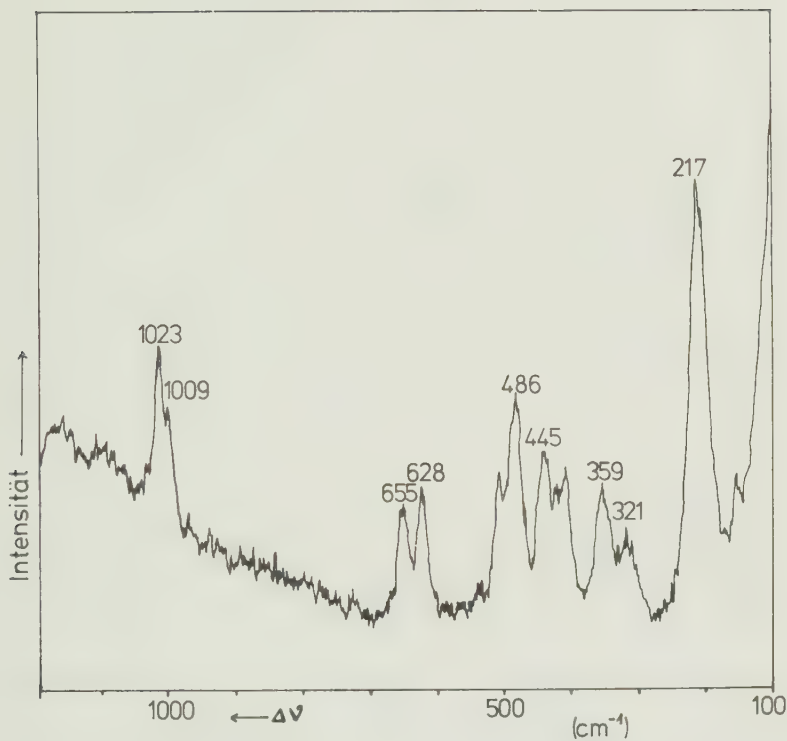


Abb. 15: Raman-Spektrum von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
(Ar-Ionen-Laser mit 514,5 nm und 100 mW Leistung;
Auflösung 10 cm^{-1})

Tabelle 10: Frequenzen (in cm^{-1}) und Intensitäten der Schwingungen des Kations im

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$		
	IR ¹⁾	IR ²⁾	IR ³⁾	IR ³⁾	R ³⁾	R ³⁾	R ⁴⁾	R ⁵⁾
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$		3240 (s)	3230 (s)	3260 (vs)			} 3190 (vw)	
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$		3160 (s)	3165 (s)	3180 (vs)				
$\delta_{\text{e}}(\text{HNH})$	1610 (m)	1619 (m)	1610 (m)	1620 (ms)				
$\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$	1330 (vs)	1328 (s)	1318 (s)	1344 (s)			1328 (w) 1303 (w)	
$\rho(\text{NH}_3)$	830 (s)	831 (s)	816 (ms)	860 (ms)	--	820 (vw)	830 (vw)	
$\nu(\text{CON})$	499 (vw)	498 (vw)	495 (vw)	487 (m)	510 (mw)	503 (vs)	500 (vs)	503 (vs)
	476 (vw)	477 (vw)	476 (vw)	477 (m)	486 (m)	488 (sh)	490 (sh)	498 (s)
$\delta_{\text{e}}(\text{NCON})$	449 (vw)	449 (vw)	446 (vw)		445 (mw)	447 (ms)	445 (s)	460 (sh)
	332 (s)	331 (s)	327 (ms)	335 (s)	321 (w)	325 (w)	330 (sh)	447 (s)
Gitterschwing.						311 (w)	308 (ms)	320 (mw)
	155 (s)	154 (s)				105 (vw)		105 (w)

1) nach (160); 2) nach (161-163); 3) eigene Messungen; 4) nach (164); 5) nach (165).

Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Arbeiten von SACCONI, SABATINI und GANS (160) sowie den Untersuchungen der Arbeitsgruppe A.MÜLLER (161-163). Einer exakten Zuordnung entzieht sich bisher nur der Kobalt-Stickstoff-Valenzschwingungsbereich. Da im Trichlorid das komplexe Kation auf drei verschiedenen kristallographischen Lagen sitzt (166), ergeben sich aufgrund dieser komplizierten Struktur starke Aufspaltungen und Überlagerungen der Valenzschwingungen $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ und $\nu_3(F_{1u})$. Von diesen sind ν_1 und ν_2 unter Annahme der Oktaedersymmetrie nur Raman-aktiv, ν_3 ist nur IR-aktiv.

Die drei im IR-Spektrum beobachteten Banden im Bereich von $452 - 500 \text{ cm}^{-1}$ besitzen gleiche Intensität. So läßt sich ausschließen, daß eine ursprünglich IR-inaktive Schwingung durch Symmetrierniedrigung aktiviert wird, da deren Intensität auf jeden Fall geringer sein müßte als die von $\nu_3(F_{1u})$. Aus diesem Grund ist das Triplet der ursprünglich dreifach entarteten antisymmetrischen Valenzschwingung ν_3 zuzuordnen. Die ähnliche Frequenzlage im Raman-Spektrum beruht auf einer zufälligen Koinzidenz durch den geringen Energieunterschied von ν_3 auf der einen und ν_1 sowie ν_2 auf der anderen Seite. SCHMIDT und MÜLLER stellten in einem Übersichtsartikel (167) die verschiedenen Ergebnisse und Interpretationen zusammen. Vergleicht man nun die Schwingungsspektren des Tristhiosulfatomercurats(II) mit denen des Chlorids, so deutet die Aufspaltung ebenfalls auf eine Raumgruppe mit niedriger Symmetrie

hin. Eine weitere Information ergibt die niedrige Frequenzlage im N-H-Valenzschwingungsbereich, die auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zum entsprechenden Anion hinweist. Als Vergleich sei hier auf das Chlorat(VII) hingewiesen, das praktisch keine H-Brücken bildet und mit seinen N-H-Valenzschwingungen um etwa 100 cm^{-1} höher liegt.

In die gleiche Richtung zeigt die höherfrequente Verschiebung der Rocking-Schwingung, die sehr empfindlich auf Wasserstoffbrücken reagiert. Bei der Betrachtung der Anion-Schwingungen kann neben den Lösungsramanspektren auch auf Vergleiche mit kristallinem Natriumthiosulfat und dem Thiosulfatokomplex des isoelektronischen Goldes(I) zurückgegriffen werden (s. Tabelle 11). Gold(I) bildet ein stabiles Bis-thiosulfatoaurat(I) mit linearer S-Au-S-Anordnung (168,169). Mit der Frequenzlage der S-O-Valenzschwingungen passen Aurat sowie Mercurat gut in das Schema, das von FREEDMAN und STRAUGHAN (158) aufgestellt wurde. Sie fordern nämlich für eine S-Koordinierung einen Wert für die symmetrische Valenzschwingung von mehr als 1000 cm^{-1} und für die antisymmetrische Valenzschwingung von über 1130 cm^{-1} . Das gleichzeitige Absinken der S-S-Schwingungsfrequenz ist bereits in Kapitel 2.2.1.2. begründet worden.

Tabelle 11: Schwingungsspektren der Anionen von kristallinem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (in cm^{-1})

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
	IR ¹⁾	R ²⁾	IR ¹⁾	R ¹⁾	IR ²⁾	R ²⁾
ν_{S} (SO)	1003	1017	1002	1023 1009	1010	1037 1007
ν (SS)	447	434	416	413	441	423 418 403
δ_{S} (SO ₃)	660	671	642 616	655 628	655 640	677
ν_{e} (SO)	1130 1110	1164	1160	1165	1172 1147	1187 1160
δ_{e} (SO ₃)	548	544	536	536	552 532 521	534
ρ (SSO ₃)	338	345 324		359	362 309	316
ν (MeS)	--	--	218 192	217	--	264

1) eigene Messungen; 2) nach (170).

Die große Ähnlichkeit in der Frequenzlage zwischen Lösungs- und Festkörperspektren beim Tristhiosulfatomercurat(II) deutet darauf hin, daß die für das freie Ion in Lösung angestellten Überlegungen auch für den kristallinen Zustand gelten. Hierauf weist auch die geringe, niederfrequente Verschiebung der

symmetrischen Hg-S-Valenzschwingung von nur 9 cm^{-1} beim Übergang vom gelösten in den festen Zustand hin.

Von den Schwingungen des Kristallwassers lassen sich nur die Valenz- und Deformationsschwingungen exakt zuordnen. Die häufig zu beobachtenden Librationen des Wassers mit einem Frequenzbereich von $300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (171,172) fallen hier nämlich in ein bereits sehr bandenreiches Gebiet, so daß Zuordnungen nur über Deuterierungsversuche möglich wären.

Tabelle 12 zeigt die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen für den gesamten Komplex, wobei auch Kombinationstöne berücksichtigt werden.

Tabelle 12: Zuordnung der Banden im Schwingungsspektrum

des kristallinen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

IR (Abb. 13+14)		Raman (Abb. 15)		Zuordnung
(cm^{-1})	Intensität	(cm^{-1})	Intensität	
3530	ms(b)			$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
3470	ms(b)			$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$
3260	vs(b)			$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3180	vs(b)			$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
1630	ms			} $\delta_{\text{e}}(\text{HNH}), \delta(\text{HOH})$
1620	ms			
1425	mw(sh)			} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}) + \nu(\text{SS})$
1400	m			
1344	s			$\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$
1160	vs(b)	1165	vw	$\nu_{\text{e}}(\text{SO})$
		1023	mw	} $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$
1002	vs	1009	w	
860	ms			$\rho(\text{NH}_3)$
642	vs	655	mw	} $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
616	vs	628	mw	
536	s	536	vw	$\delta_{\text{e}}(\text{SO}_3)$
		510	mw	} $\nu(\text{CoN})$
487	m	486	m	
477	m	445	mw	
416	mw	413	mw	$\nu(\text{SS})$
		359	mw	$\rho(\text{SSO}_3)$
335	s	321	w	$\delta_{\text{e}}(\text{NCoN})$
218	m	217	vs	$\nu_{\text{s}}(\text{HgS})$
192	ms			$\nu_{\text{as}}(\text{HgS})$
131	s	153	w	} $\delta(\text{HgS}_3)$ und Gitterschwin- gungen
80	m			
40	w			

2.3. Sulfito-Komplexe des Quecksilber(II)

2.3.1. Der Ausgangspunkt

Auf der Grundlage von Untersuchungen an potentiellen Komponenten für Metallo-Komplexe führte der Arbeitskreis BREITINGER Forschungsarbeiten durch, bei denen Sulfit als Ligand in Quecksilber(II)-Acido-Komplexen wirkte (36,109). Weitere Arbeiten mit den weichen Metallionen Kupfer(I) (173), Palladium(II) (174), Platin(II) (175) sowie Gold(I) und (III) (170) als kationische Zentralatome schlossen sich an.

Die Arbeiten an Quecksilber(II)-Sulfito-Komplexen erschienen besonders lohnend, da in eigenen Untersuchungen festgestellt worden war (109), daß sich mit einer Reihe von Alkali- und Erdalkalimetallkationen gut kristalline Verbindungen erhalten ließen. Andererseits war aus der Literatur (176) bekannt, daß die Stabilitätskonstanten der Sulfito-Komplexe erheblich niedriger sind als die der Thio- und Thiosulfato-Komplexe. So sollte es leichter gelingen, konkurrierende Liganden an das Quecksilber-Ion zu binden und gemischte Komplexe über gezielte Verdrängungsreaktionen zu erhalten.

Tabelle 13: Stabilitätskonstanten für Hg(II)-Komplexe

Komplex	$\log \beta_2$	Literatur
$[\text{Hg S}_2]^{2-}$	55	s. 2.1.1.5.
$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	29	142 - 144
$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$	23	176

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigten diese Hypothese. So gelang es, Sulfit gegen Halogenliganden, wie Cl^- und Br^- , auszutauschen. Eine besondere Vielfalt ergab sich durch den Einsatz des Systems $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, da je nach pH-Wert und Konzentrationsverhältnissen NH_3 als potentieller Ligand mit hoher Quecksilber-Affinität wie auch NH_4^+ als stabilisierendes Kation eines komplexen Anions fungieren können.

Überdies zeigte sich, daß sich die in Lösung befindliche von der auskristallisierenden Spezies häufig unterscheidet.

2.3.2. Überblick über frühere Arbeiten

Erste Veröffentlichungen über Sulfito-Komplexe des Quecksilbers erschienen im Jahre 1852 von SAINT-GILLES (177), 1886 von DIVERS und SHIMIDZU (178) sowie 1892 von BARTH (179); ihrer Zeit entsprechend beruhten sie auf rein präparativen und analytischen Untersuchungen. Auf dieser Basis versuchten weitere Autoren (180-182), Bindungsverhältnisse und charakteristische Koordinationszahl zu ermitteln. Aufgrund der Unempfindlichkeit gegen Oxidation durch Luftsauerstoff kam man zum Schluß, daß die Sulfitgruppe über Schwefel an Quecksilber gebunden sein mußte.

Weitgehende Übereinstimmung herrschte auch in der Auffassung, daß eine Verbindung im Verhältnis $\text{Hg}^{2+} : \text{SO}_3^{2-} = 1 : 1$ - also HgSO_3 - nicht existiere, daß vielmehr die Zweierkoordination favorisiert werde. Bei ausschließlicher S-Koordination

und damit verbundener Einbindigkeit der Sulfitgruppe gegenüber Quecksilber könnte eine 1 : 1-Verbindung nur zustandekommen, wenn die Verbindung ionogen vorläge. Ein solches Verhalten ist in Anbetracht der in Kap. 1.4. beschriebenen Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie bei freien Valenzen am Schwefel nicht zu erwarten.

Eine höhere Koordination des Quecksilbers durch die Sulfitgruppe mit KZ = 3 wird lediglich aus einer einzigen, russischen Arbeit (176) zitiert, die im Original nicht zugänglich war.

IR-spektroskopische Arbeiten von BRODERSEN (183), NEWMAN und POWELL (184), BULLOCK und TUCK (185) sowie von NYBERG und LARSSON (186) beschränkten sich auf einen Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} , so daß Hg-S-Schwingungen nicht zu beobachten waren. Aus den Verschiebungen der S-O-Valenzschwingungen und den Bandenprofilen schlossen alle Autoren, daß die Sulfit-Gruppen über Schwefel an Quecksilber gebunden sind.

Diese Bindungstheorie wurde dann durch ZOBEL (36) und eine frühere Arbeit des Verfassers (109) untermauert. Hierbei gelang es erstmals, auch die Schwingungen der Quecksilber-Schwefel-Bindung im Bereich von 169 bis 226 cm^{-1} im Raman-Effekt und von 199 bis 251 cm^{-1} im Infrarot zu beobachten.

Die röntgenografische Strukturaufklärung von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NYBERG und CYNKIER (187)) bestätigte die diskutierten Bindungsverhältnisse.

2.3.3. Das System $\text{HgCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

Die eigenen Untersuchungen begannen damit, wäßrige Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumsulfit in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen zur Reaktion zu bringen. Dabei bildeten sich zunächst Lösungen, die zur Identifizierung der vorliegenden Spezies ramanspektrometrisch untersucht wurden.

Klar war die Situation bei einem Molverhältnis von 1 : 1. Unabhängig von den absoluten Konzentrationen bildete sich der Chloro-sulfito-Komplex des Quecksilbers

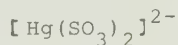


Im Ramanspektrum der Lösung ergaben sich für Banden im Schwermetall-Ligand-Valenzschwingungsbereich aufgrund ihrer Frequenzen und Intensitäten die Zuordnungen:

$$\nu(\text{Hg} - \text{S}) = 221 \text{ cm}^{-1}, \text{ sowie}$$

$$\nu(\text{Hg} - \text{Cl}) = 331 \text{ cm}^{-1}.$$

Großer Sulfitüberschuß ergab ebenfalls klare Verhältnisse. Ab einem Molverhältnis $\text{Hg}^{2+}/\text{SO}_3^{2-}$ von 1 : 4 wurde - unabhängig von den absoluten Konzentrationen - in der Lösung als einzige Spezies das Bissulfitomercurat(II)



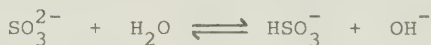
mit der Schwingung $\nu_s(\text{Hg-S}) = 192 \text{ cm}^{-1}$ gefunden.

Nicht ganz so einfach sind die Verhältnisse bei einem Molverhältnis von etwa 1 : 2. Aufgrund der stärkeren Quecksilber-Affinität der Sulfitgruppe im Vergleich zum Chlorid

sollte hier auch der Bissulfito-Komplex dominieren. Tatsächlich jedoch herrschte in einigen Lösungen das Chlorosulfitomercurat(II) vor. Entscheidend für die Bildung der einen oder anderen Verbindung war der pH-Wert. In relativ sauren Lösungen ($\text{pH} = 2,5$ bis $3,5$) entstand der gemischte Chlorosulfito-Komplex, im Bereich $4,0 \leq \text{pH} \leq 7,0$ der Bissulfito-Komplex.

Da wäßrige HgCl_2 -Lösungen sauer, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösungen neutral reagieren, wird durch das Mischungsverhältnis der pH-Bereich festgelegt.

Die Abhängigkeit der gebildeten Spezies vom pH-Wert wird verständlich, wenn man berücksichtigt, in welcher Form das Sulfit-Ion in Lösung vorliegt. Für das Gleichgewicht



ist die Basenkonstante mit

$$K_B = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

angegeben (188).

Daraus ergibt sich, daß bei $\text{pH} = 7$ etwa 40% Sulfit und 60% Hydrogensulfit vorliegen, bei $\text{pH} = 3$ praktisch nur Hydrogensulfit.

Die beiden tautomeren Formen des Hydrogensulfit-Ions stehen ihrerseits mit dem Disulfit-Ion im Gleichgewicht (189).

Die Kopplung der Gleichgewichte führt dazu, daß in saurer Lösung praktisch kein freies Sulfit-Ion vorliegt, das zur Komplexierung des Quecksilbers befähigt wäre.

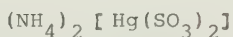
Daher gelang es nicht, trotz eines zur Bildung von Bissulfitomercurat ausreichenden Konzentrationsverhältnisses diesen Komplex bei $\text{pH} \leq 3,5$ zu erhalten.

Durch Zugabe von Ethanol zu den Lösungen ließen sich die darin befindlichen Spezies polykristallin ausfällen. Ethanol ist gut geeignet, da sich Quecksilber(II)-chlorid hierin leicht löst und so nicht als Verunreinigung mitfällt.

Die Identifizierung der kristallinen Verbindungen



bzw.



erfolgte analytisch, spektrometrisch und röntgenografisch.

Zum Vergleich wurde das Bissulfitomercurat nach der Methode von DIETZ (190) mit HgO als Ausgangsprodukt synthetisiert.

Einkristalle des Chlorosulfitomercurats wurden aus Lösungen erhalten, die durch Zugabe von festem HgCl_2 zu wäßrigen Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ im Molverhältnis 1 : 2,2 entstanden waren.

Nach dem Raman-Spektrum enthielten diese Lösungen nur das Anion des Bissulfitomercurats. Das zeigte deutlich, daß zwar einerseits die Stabilität des $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Komplexes in Lösung größer ist, andererseits aber die Löslichkeit des

$\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ erheblich geringer als die der Verbindung

$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ ist. Aus dieser Tatsache ergaben sich günstige Bedingungen für das Kristallwachstum, da die im Bodenkörper vorliegende Spezies in Lösung immer bei sehr niedriger

Konzentration gehalten wurde und sich erst durch Umwandlung aus der dominierenden Spezies bilden mußte. Die Folge waren rautenförmige Einkristalle von erstaunlicher Größe mit Kantenlängen bis zu 5 mm.

Das Ammoniumchlorosulfitomercurat(II) zeichnet sich durch eine für Sulfito-Komplexe des Quecksilbers hohe Stabilität aus. Während diese Verbindung praktisch unbeschränkt haltbar ist, färben sich andere Sulfito-Komplexe durch Reduktion des Quecksilbers nach relativ kurzer Zeit dunkel.

Diese Beobachtung steht übrigens im Gegensatz zu Ergebnissen von BULLOCK und TUCK (185), die aufgrund IR-spektroskopischer Befunde auf eine schnelle Umwandlung von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ zu $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ im kristallinen Zustand schlossen. Allerdings untersuchten sie nicht die Schwingungen, an denen das Quecksilber beteiligt ist.

2.3.4. Das System $\text{HgBr}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

Ziel dieser Experimente war es, den entsprechenden gemischten Komplex herzustellen. Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeit des Ammoniumbromosulfitomercurats(II) noch geringer ist als die des Chlor-Analogons. Bei einem Molverhältnis $\text{HgBr}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ von 1 : 2 entstand zunächst eine klare Lösung, aus der aber sofort der Bromosulfito-Komplex polykristallin ausfiel. Analytische, spektroskopische und röntgenografische Daten wurden zur Charakterisierung des



herangezogen.

2.3.5. Das System $\text{HgI}_2/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

Der Versuch, Iodosulfitomercurat(II) analog wie die anderen Halogenosulfito-Komplexe darzustellen, führte nicht zum Erfolg. Bedingt durch die geringe Löslichkeit des Quecksilber(II)-iodids, kam es in mäßig konzentrierten Lösungen von Ammoniumsulfit zunächst nur zu einer roten Aufschlammung von HgI_2 . Nach längerem Rühren schlug die Farbe der festen Komponente in Goldgelb um, und der isolierte, feinkristalline Niederschlag wurde ramanspektrometrisch als



identifiziert.

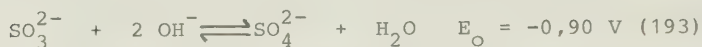
Für die Reduktion des Quecksilber(II) sind zwei Faktoren maßgebend; für beide ist die erwähnte, geringe Löslichkeit des Iodids gegenüber dem Chlorid und Bromid verantwortlich.

Tabelle 14: Löslichkeit L und Löslichkeitsprodukt K_L der Quecksilber(II)-halogenide bei 298 K

	HgCl_2	HgBr_2	HgI_2	Literatur
L [mol/l]	0,27	0,017	0,00013	191,192a
K_L [mol ³ /l ³]	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-12}$	

Das Redoxpotential für das System Quecksilber(II)/Quecksilber(0) ist beim Iodid deutlich niedriger als beim Bromid, was eine leichtere Reduzierbarkeit des Quecksilber(II) bedeutet (Normalpotential für $\text{Hg(II)/Hg(O)}: E_0 = +0,85 \text{ V (192b)}$). Gleichzeitig bewirkt die Schwerlöslichkeit von HgI_2 , daß die Ammoniumsulfitlösung unverändert neutral bleibt, während bei

Zusatz von HgCl_2 eine Verschiebung des pH-Werts nach 4 erfolgt. Das Reduktionsvermögen von Sulfitlösungen ist über die Reaktionsgleichung



von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Über die NERNST-Gleichung

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]^2}$$

ergeben sich für die verschiedenen pH-Werte folgende Redox-potentiale - unter der Annahme eines Sulfat/Sulfit-Verhältnisses von 1 : 100 :

$$\text{pH} = 4 : E = -0,37 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 7 : E = -0,55 \text{ V.}$$

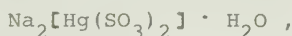
Beide Effekte - stärkere Reduktionswirkung des Sulfits im Neutralbereich und leichtere Reduzierbarkeit des Quecksilber(II) durch die geringe Löslichkeit des Quecksilber(II)-iodids - wirken in die gleiche Richtung. So kommt es nicht zur Bildung von Sulfito-Komplexen, sondern zur - aufgrund der Normalpotentiale zu erwartenden - Reduktion des Quecksilber(II).

Daß diese auf der Stufe des Diquecksilber(I) stehen bleibt, liegt nur an dem äußerst niedrigen Löslichkeitsprodukt des Diquecksilber(I)-iodids (194) mit

$$K_L = 1,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^3/\text{l}^3.$$

2.3.6. Das System $\text{HgCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_3$

Bei der Reaktion von Quecksilber(II)-chlorid mit Natrium-sulfitlösungen entstand stets nur eine kristalline Verbindung. Unabhängig vom Konzentrationsverhältnis HgCl_2 zu Na_2SO_3 , das von 1 : 1 bis 1 : 10 variierte, bildete sich immer



das analytisch, röntgenografisch und schwingungsspektrometrisch identifiziert wurde.

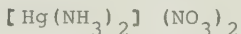
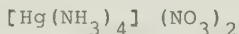
Diese Substanz war in allen Eigenschaften mit der von ZOBEL (36) untersuchten identisch, der sie allerdings als Dihydrat formulierte. Die Strukturaufklärung von NYBERG und CYNKIER (187) wies jedoch die Verbindung übereinstimmend mit eigenen analytischen Befunden als Monohydrat aus.

Interessant ist, daß - im Gegensatz zur Reaktion mit Ammoniumsulfit - die Bildung eines Chlorosulfitomercurats(II) nicht nachzuweisen war. Auch bei einem molaren Verhältnis des Quecksilbers zum Sulfit von 1 : 1 entstand lediglich das Bis-sulfitomercurat(II), wenn auch mit geringer Ausbeute (17%, bezogen auf Quecksilber). Dagegen wurde bei ausreichendem Sulfitangebot (ab 1 : 2) eine Ausbeute von etwa 85% erreicht. Der Grund für die alleinige Bildung des Bissulfito-Komplexes ist in der geringeren Löslichkeit der Natrium- gegenüber der Ammonium-Verbindung zu suchen. So dominiert hier der Komplex mit der höheren Bildungskonstante.

2.3.7. Das System $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

Systeme, die Quecksilber(II)-salze und Ammoniak bzw. Ammonium-Ionen enthalten, zeichnen sich durch eine besonders große Vielfalt der entstehenden Verbindungen aus. Um weitere Einflüsse durch eventuell komplexierende Fähigkeiten der Anionen zu vermeiden, wurden aufgrund bisheriger Erfahrungen keine Halogenide, sondern Nitrate eingesetzt. Durch die Pufferung mit Ammoniak und Ammoniumsalzen wurde zugleich die Reduktion von Quecksilber(II)-nitrat zum elementaren Quecksilber verhindert, die z.B. bei der Reaktion mit Natriumsulfit ohne Pufferung ablief.

Das wäßrige System mit Quecksilber(II)-nitrat und Ammoniak ist bereits von zahlreichen Autoren (195) ausführlich untersucht worden. Je nach Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten entstehen mit Abnahme der Ammoniakkonzentration folgende Verbindungen:



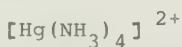
Für die vorliegende Arbeit waren lediglich die Amminkomplexe des Quecksilber(II) von Interesse. Ihre Stabilitätskonstanten werden in der Literatur (196,197) wie folgt angegeben:

$$\log \beta_2 = 17,5$$

$$\log \beta_4 = 19,3$$

2.3.7.1. Tetrammin-Komplexe des Quecksilber(II)

Bei $\text{pH} \geq 10$ dominiert im wäßrigen System von Quecksilber(II)-nitrat und Ammoniak das Tetramminquecksilber(II)-Ion. Im Raman-Spektrum einer solchen Lösung wurde im Wellenzahlbereich von 200 bis 600 cm^{-1} nur eine scharfe, intensive Bande bei 407 cm^{-1} beobachtet. Bei tetraedrischer Koordination am Quecksilber kommt für das Ion



als Zuordnung nur die symmetrische Hg-N-Valenzschwingung der Rasse A_1 in Betracht.

Zum Vergleich eignet sich eine IR-Bande des kristallinen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ bei 408 cm^{-1} , die BARROW, KRUEGER und BASOLO (198) der asymmetrischen Hg-N-Valenzschwingung der Rasse F_2 zuordneten.

Diese zufällige Übereinstimmung in der Bandenlage der symmetrischen Valenzschwingung in Lösung und der asymmetrischen Valenzschwingung im festen Zustand wird auch beim Tetramminzink-Ion gefunden.

Die Zuordnung beim Zink ist dadurch erschwert, daß die IR- und Raman-aktive asymmetrische Valenzschwingung der Rasse F_2 im IR-Spektrum ihre dreifache Entartung verliert, im Raman-Spektrum aber nicht. Eine endgültige Zuordnung wäre über Profil und Intensität der Banden möglich; jedoch publizierten weder BARROW et al. (198) noch SCHMIDT und MÜLLER (1962) Abbildungen ihrer Spektren.

Tabelle 15: Valenzschwingungen des Grundgerüsts von
Tetrammin-Metall-Komplexen der IIb-Gruppe

		Zn	Cd	Hg
ν_s (M-N)	Ra (Lsg.)	427 cm^{-1} a)		408 cm^{-1} e)
ν_s (M-N)	Ra (fest)	431 cm^{-1} b)	386 cm^{-1} c)	
ν_{as} (M-N)	Ra (fest)	412 cm^{-1} b)		
ν_{as} (M-N)	IR (fest)	428) 423) cm^{-1} b) 410)	370 cm^{-1} c)	407 cm^{-1} d)

a) Lit. (199); b) als Iodid (163,200); c) als Rhenat(VII) (162);
d) als Chlorat(VII) (198); e) eigene Messung

Durch dieses Ergebnis der vorliegenden Arbeit dürften auch die Zweifel von SCHMIDT und MÜLLER (167) an den Ergebnissen von BARROW et al. (198) gegenstandslos geworden sein.

2.3.7.2. Diammin-Komplexe des Quecksilber(II)

Bringt man Quecksilber(II)-nitrat und Ammoniak bei $\text{pH} = 7$ zur Reaktion, so bildet sich die kristalline Verbindung $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$. Zur Identifizierung wurden Schwingungsspektren und analytische Daten herangezogen.

Über Ammin-Komplexe von Metall-Ionen existiert eine Fülle von spektroskopischen Publikationen. Auch die Quecksilber(II)-Verbindungen wurden bereits mehrfach untersucht, doch widersprechen sich die Autoren teilweise. Besonders im Bereich der Quecksilber-Stickstoff-Valenzschwingungen kam man nicht nur bei den Zuordnungen der Frequenzen, sondern schon bei der Aufnahme der Spektren zu unterschiedlichen Ergebnissen. Auch ein Übersichtsartikel von SCHMIDT und MÜLLER (167) konnte diese Widersprüche nicht klären.

So deuteten IR-spektrometrische Arbeiten von BARROW et al. (198) sowie BRODERSEN und BECHER (201) eine Bande bei 470 cm^{-1} als asymmetrische Hg-N-Valenzschwingung des Diamminquecksilber(II)-chlorids. Normalkoordinatenanalysen führten zu teilweise abweichenden Frequenzwerten. BERTIN et al. (202) berechneten für D_{3h} -Symmetrie des $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Ions im UREY-BRADLEY-Feld (UBFF) die asymmetrische Hg-N-Valenzschwingung bei 533 cm^{-1} und beobachteten sie bei 513 cm^{-1} im Chlorid und bei 499 cm^{-1} im Bromid. NAKAGAWA und SHIMANOUCI (203) errechneten für D_{3d} -Symmetrie im modifizierten UREY-BRADLEY-Feld (MUBFF) als Wert 516 cm^{-1} und registrierten im IR-Spektrum des Chlorids 513 cm^{-1} . CLARK und WILLIAMS (205) fanden in ihren IR-Spektren lediglich eine sehr schwache Bande bei 513 cm^{-1} als Hinweis auf die asymmetrische Hg-N-Valenzschwingung.

TOBIAS et al. (204) ihrerseits prognostizierten für D_{3d} -Symmetrie im UBFF 445 cm^{-1} für das Chlorid und 411 cm^{-1} für das Bromid, ohne jedoch im IR-Spektrum die entsprechenden Absorptionen beobachten zu können. In ihren raman-spektrometrischen Untersuchungen stimmten allerdings die berechneten und die beobachteten Frequenzlagen überein, denn sie konnten die symmetrische Hg-N-Valenzschwingung als intensive, scharfe Bande im Chlorid bei 412 cm^{-1} , im Bromid bei 380 cm^{-1} beobachten.

So schien es lohnend, den niederfrequenten Teil der IR- und Raman-Spektren (bis 20 cm^{-1}) von Diamminquecksilber(II)-nitrat sorgfältig zu messen und mit der neueren Arbeit von TELLEZ und DIAZ (224) zu vergleichen, die durch Isotopensubstitution

die Verhältnisse beim Chlorid klärten. Sie ordneten für die unsubstituierte Verbindung die Bande bei 518 cm^{-1} im IR-Spektrum der asymmetrischen, bei 407 cm^{-1} im Raman-Spektrum der symmetrischen Hg-N-Valenzschwingung zu.

Als Resümee dieser Untersuchungen und der eigenen Ergebnisse wurden die in Tabelle 16 aufgeführten Zuordnungen getroffen.

Tabelle 16: Quecksilber-Stickstoff-Valenzschwingungen von Diamminquecksilber(II)-Verbindungen.

		$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$
$\nu_s(\text{Hg-N})$	Ra	380 cm^{-1} a)	407 cm^{-1} c)	480 cm^{-1} d)
$\nu_{as}(\text{Hg-N})$	IR	499 cm^{-1} b)	518 cm^{-1} c)	563 cm^{-1} d)
a) Lit. (205); b) Lit. (202); c) Lit. (224); d) eigene Messungen				

Die Abhängigkeit der Frequenzen für die Hg-N-Valenzschwingungen beruht auf der unterschiedlich starken extrakomplexen Koordination durch das Anion. Je niedriger die Frequenzen sind, um so stärker sind die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Quecksilber und Anionen.

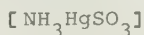
Von den drei untersuchten Anionen ist Bromid der stärkste Elektronendonator, während Nitrat, wie bei Oxo-Anionen üblich, nur schwache Wechselwirkungen mit Quecksilber eingeht. So ist die Hg-N-Bindung beim Bromid am schwächsten, was auch eine Zunahme dieser Bindungslänge von 203 pm auf 211 pm (206) beim Übergang vom Chlorid zum Bromid bewirkt.

Von weiteren Banden in den Spektren des $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ ist die starke Absorption bei 200 cm^{-1} im FIR-Spektrum der asymmetrischen Deformationsschwingung des Grundgerüsts N-Hg-N zuzuordnen.

Für die entsprechende Schwingung im Chlorid finden TELLEZ und DIAZ (224) denselben Wert, für den Silberkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ werden von GEDDES und BOTTFGER (207) Wellenzahlen von 221 und 211 cm^{-1} angegeben. Weitere Banden bei 140 cm^{-1} (Ra), 76 cm^{-1} (FIR) und 70 cm^{-1} (Ra) sind als Gitterschwingungen zu interpretieren.

2.3.7.3. Amminsulfito-Komplexe des Quecksilber(II)

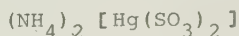
Nach diesen Voruntersuchungen an den homoleptischen Ammin-Komplexen des Quecksilber(II) wurde als weitere Komponente Ammoniumsulfit zugesetzt. Hier sollen nur Versuche erwähnt werden, die von einer äquimolaren Mischung von Ammoniak und Ammoniumnitrat mit $\text{pH} = 9$ ausgingen. Gab man zu dieser Mischung im zehnfachen Unterschuß Quecksilber(II)-nitrat hinzu, so bildete sich eine klare Lösung. Aus ihr fiel bei Zugabe von Ammoniumsulfit (molares Verhältnis Sulfit zu Quecksilber(II) von 1 : 1 oder 2 : 1) als kristalline Verbindung



aus. Die Substanz war identisch mit der nach der modifizierten Methode (s. 3.1.5.1.) von RUFF und KRÖHNERT (180) aus Quecksilber(II)-chlorid und Schwefeldioxidgas hergestellten Verbindung. Der Nachweis erfolgte schwingungsspektrometrisch, analytisch und durch Guinier-Aufnahmen.

Bei einem höheren Zusatz von Sulfit wurde die Bildung der "Amidoquecksilbersulfonsäure" zurückgedrängt. Zunächst entstand eine klare Lösung, aus der nach Überschichten mit Ethanol

die bereits auf verschiedenen anderen Wegen synthetisierte Verbindung



ausfiel.

Diese Versuche zeigten, daß es nur bei einem großen Überschuß an Ammoniak gegenüber Sulfit zur Konkurrenz der Liganden kommt. Bei äquimolarem Verhältnis der beiden Liganden überwiegt der Bissulfitomercurat(II)-Komplex. Dieses Ergebnis zeigt deutlich die Abstufung der Stabilitätskonstanten der entsprechenden homoleptischen Komplexe und ist eine weitere Stütze für die früher beschriebene Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie (s. 1.4.).

2.3.8. Schwingungsspektrometrische und röntgenografische Ergebnisse für Sulfito-Komplexe des Quecksilber(II)

Die Bissulfitomercurate(II) kristallisieren in Abhängigkeit vom Kation als wasserfreie Verbindung (NH_4^+) oder als kristallwasserhaltige Verbindung $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+})$ aus. In diesem Kapitel sollen beide Typen exemplarisch in Form des Ammonium- bzw. Natriumsalzes diskutiert und der Situation in Lösung gegenübergestellt werden. Die Abbildungen 16-21 zeigen die Schwingungsspektren, Tabelle 20 die Zuordnungen der Banden.

2.3.8.1. Struktur von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Struktur von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde von NYBERG und CYNKIER (187) bestimmt.

Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17: Atomabstände (pm) und Bindungswinkel im $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (187)			
Hg-S (1)	240,2 (6)	S (1)-Hg-S (2)	172,8 (2) °
-S (2)	241,1 (6)		
S (1)-O (5)	146,6 (20)	O-S (1)-O	110-111 (1) °
-O (1)	148,0 (21)		
-O (2)	148,6 (20)		
S (2)-O (4)	144,1 (22)	O-S (2)-O	109-112 (1) °
-O (6)	145,8 (22)		
-O (3)	146,9 (22)		
Na (1)-O	234,4 (23)	- 245,8 (23)	im NaO_6 -Oktaeder
Na (2)-O	236,8 (24)	- 247,2 (22)	im NaO_6 -Oktaeder
Hg-O (3)	280,3 (21)		
-O (1)	281,9 (21)		
-O (4)	302,6 (22)		
-O (2)	307,0 (19)		

Die Struktur besteht aus diskreten $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Anionen, die durch Natriumkationen zusammengehalten werden. Hg-S- und S-O-Bindungslängen bewegen sich im erwarteten Rahmen. Es fällt auf, daß alle sechs S-O-Abstände verschieden sind.

Ursache hierfür sind unterschiedliche Wechselwirkungen der sechs Sauerstoffatome mit benachbarten Atomen bzw. Ionen.

Je vier Sauerstoffatome von verschiedenen Sulfitgruppen erhöhen die effektive Koordinationszahl des Quecksilberatoms auf sechs, denn die Hg-O-Atomabstände liegen mit 280 bis 300 pm in der Größenordnung der Summe der VAN DER WAALS-Radien von 290 pm - VAN DER WAALS-Radius für Hg: 150 pm (89), für O: 140 pm (208).

Die Natriumionen ihrerseits sitzen in der Mitte von verzerrten, voneinander isolierten Sauerstoffoktaedern, wobei fünf O-Atome den Sulfitgruppen und ein O-Atom dem Kristallwasser-Molekül angehören.

2.3.8.2. Struktur von $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$

Auch die wasserfreie Verbindung von $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ ist aus den diskreten $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Anionen und den Ammoniumkationen aufgebaut. Die Kristalldaten lauten dabei (36):

Raumgruppe: orthorhombisch $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ (Nr. 19)

Gitterkonstanten: $a = 616,9(7) \text{ pm}$

$b = 961,8(14) \text{ pm}$

$c = 1399,6(24) \text{ pm}$

Formeleinheiten: $Z = 4$

Diese Raumgruppe besitzt keine speziellen Punktlagen. So liegen alle Atome auf der allgemeinen Punktlage 4a mit der Lage-symmetrie $1 - C_1$.

Die Atomabstände sind bisher nur in 1. Näherung ermittelt worden (209):

Hg - S 258(5) pm

S - O 151 pm als Mittelwert.

Die Bindungsabstände liegen im Vergleich zur Natriumverbindung zu hoch, was die Diskussion der Schwingungsspektren bestätigt.

2.3.8.3. Diskussion der Schwingungsspektren

Bei beiden Verbindungen ist der Bereich von 4000 bis 1300 cm^{-1} durch Grundswingungen und Obertöne der O-H- bzw. N-H-Bindungen gekennzeichnet.

Zwischen 1200 und 1100 cm^{-1} folgt als höchstfrequente Schwingung des komplexen Anions die asymmetrische Valenzschwingung der Sulfitgruppe und zwischen 1022 und 968 cm^{-1} die symmetrische S-O-Valenzschwingung.

Diese deutliche Verschiebung der S-O-Valenzschwingungsfrequenzen zu höheren Werten im Vergleich zum freien Sulfiton ist charakteristisch für eine Bindung der Sulfitgruppe über Schwefel.

In Oxo-Anionen des Schwefels ist der S-O-Bindungsgrad abhängig von der Ausbildung der π -Molekülorbitale zwischen den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs und den $3d_z^2$ - bzw. $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des Schwefels (210-213). Wenn der Schwefel mit einem elektropositiven Partner wie z.B. einem Metallkation eine Einfachbindung ausbildet, kommt es zu einer Verringerung der Elektronendichte am Schwefel und zu einer Verstärkung der $p_\pi \longrightarrow d_\pi$ -Bindung zwischen Sauerstoff und Schwefel.

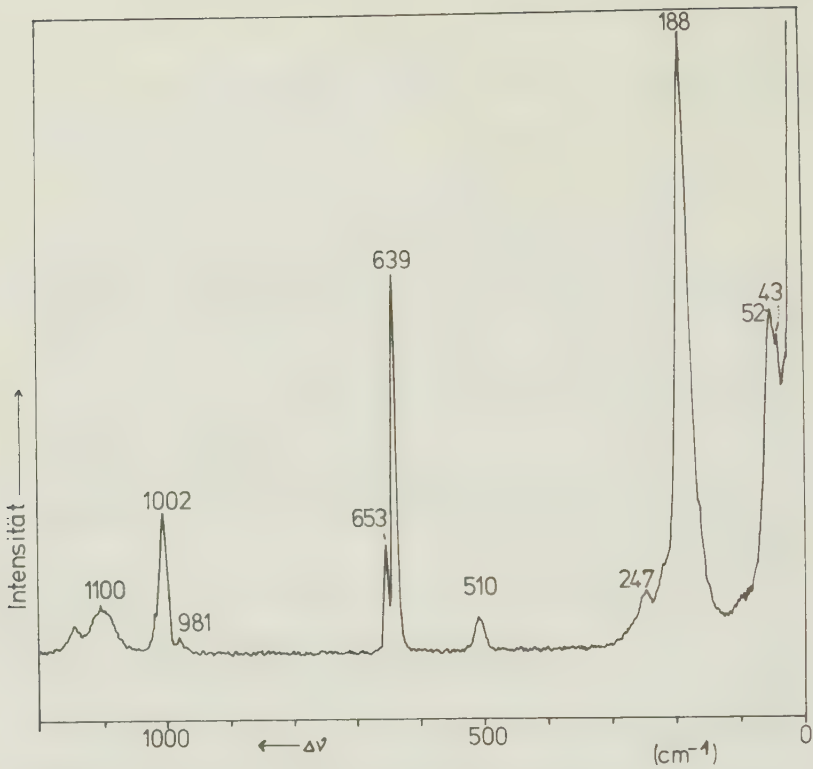


Abbildung 16: Raman-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$
 (Ar-Ionen-Laser mit 488,0 nm und 46 mW Leistung,
 Auflösung 6 cm^{-1})

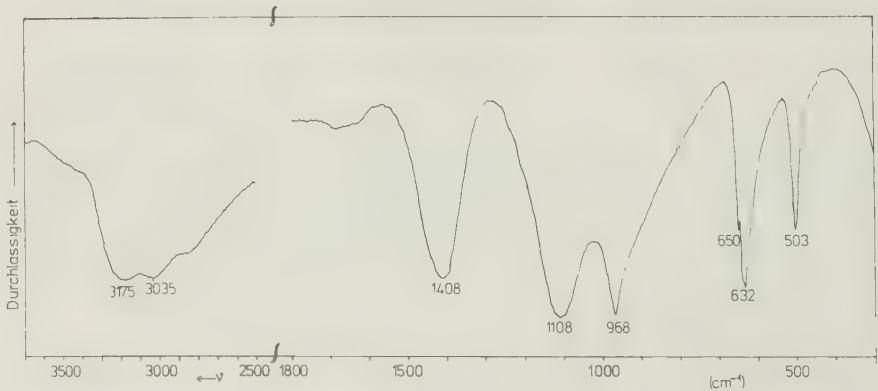


Abbildung 17: IR-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$
 (2/300 mg KBr-Preßling)

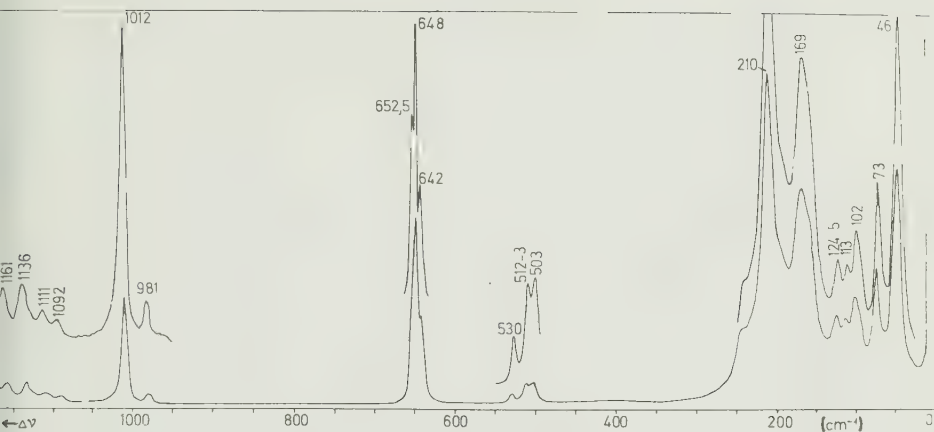


Abbildung 18: Raman-Spektrum von $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 (Kr-Ionen-Laser mit 647,1 nm und 150 mW Leistung,
 Auflösung 4 cm^{-1} : das obere Spektrum wurde um den
 Faktor 2 bzw. 3 verstärkt)

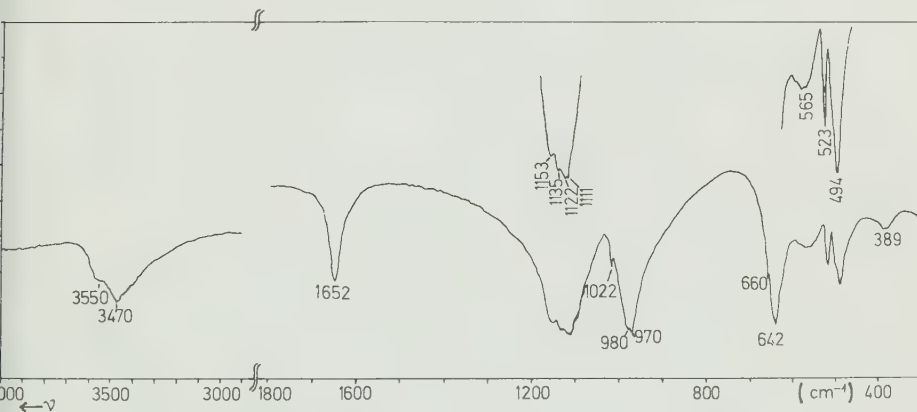


Abbildung 19: IR-Spektrum von $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 (2/300 mg KBr-Preßling; oberes Spektrum mit Vergleichs-
 strahlabschwächung).

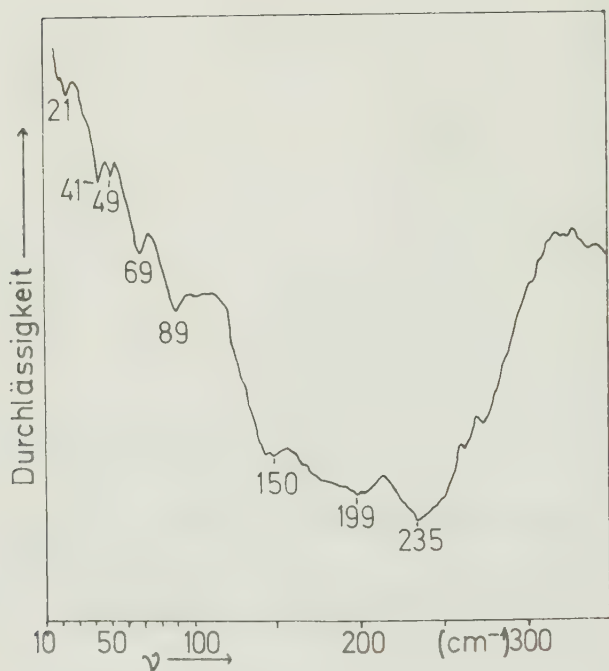


Abbildung 20: FIR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
(5/30 mg Polyethylen-Preßling, Auflösung 5 cm^{-1})

Bei Benutzung von Valenzstrukturformeln ergibt sich rechnerisch eine Erhöhung des S-O-Bindungsgrades von $4/3$ auf $5/3$:

Freies Sulfit	S-Koordination
$ \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{S} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{M} - \text{S} - \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
Bindungsgrad: $4/3$	$5/3$

Diese Erhöhung des Bindungsgrades ist von einer Verringerung der Bindungslänge begleitet. Neuere Arbeiten von CHARBONNIER et al. (214-216) führten zu folgender Beziehung für S-O-Bindungen:

S-O-Bindungsgrad	1	4/3	3/2	5/3	2
S-O-Abstand (pm)	160	152	148	145	141

Durch die Erhöhung des Bindungsgrades und die damit einhergehende Verfestigung der S-O-Bindung ist der beobachtete Anstieg der S-O-Valenzschwingungsfrequenzen leicht zu erklären. GILLESPIE und ROBINSON (217,218) versuchten, eine Korrelation zwischen S-O-Abständen und gemittelten S-O-Valenzschwingungsfrequenzen herzustellen und erhielten einen fast linearen Zusammenhang. NYBERG und LARSSON (186) sowie HAEGLER (174) ergänzten diese Darstellung durch neue Wertepaare.

Die benötigten Valenzschwingungsfrequenzen wurden mit Hilfe der LEHMANNschen Mittelwertsregel (219) berechnet, die bei Vorliegen von n gleichartigen Bindungen die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung über die Formel

$$\nu(\text{AB}_n) = 1/n (\nu_s + (n-1) \nu_{as})$$

wichtet. Bei Anwendung dieser Methode auf die Bissulfito-mercurate(II) und auf freies Sulfit ergeben sich die in Tabelle 18 zusammengefaßten Werte. Beachtet muß jedoch werden, daß beim $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ die starke Aufspaltung der asymmetrischen S-O-Valenzschwingung eine genaue Zuordnung erschwert. Da diese Aufspaltung u.a. durch die unterschiedlichen S-O-

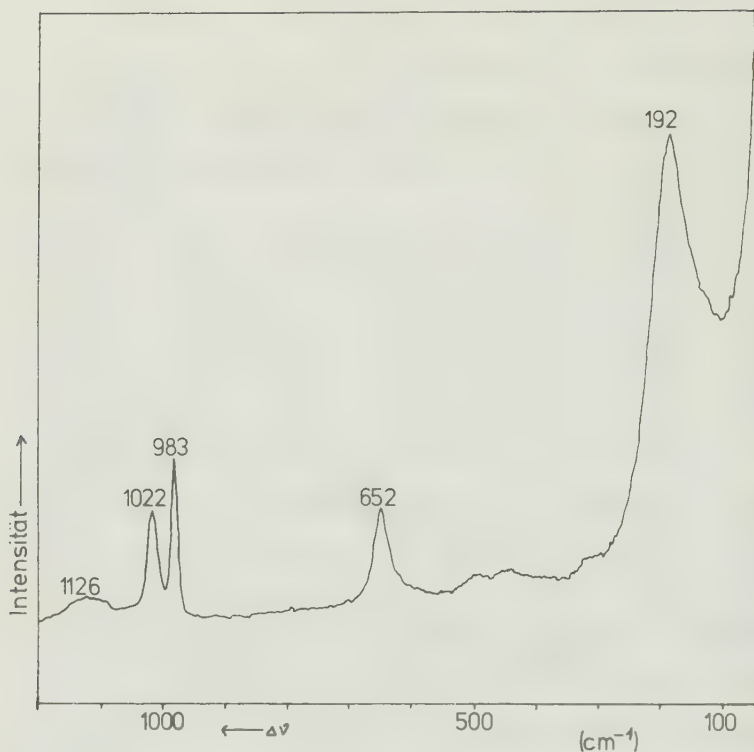


Abbildung 21: Raman-Spektrum einer 1,5 M wässrigen Lösung von $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ mit 20%igem Sulfitüberschuß (Kr-Ionen-Laser mit 647,1 nm und 200 mW Leistung, 180°-Streuanordnung, Auflösung 8 cm^{-1}).

Abstände bedingt ist, die wiederum auf unterschiedlichen Umgebungen der Sauerstoffatome beruhen, ist die Mittelwertsregel nur in 1. Näherung anwendbar.

Tabelle 18: S-O-Bindungsabstände $r(\text{SO})$ und gemittelte
S-O-Valenzschwingungsfrequenzen $\nu(\text{SO})$

	$r(\text{SO})$		$\nu_s(\text{SO})$	$\nu_{as}(\text{SO})$	$\nu(\text{SO})$	
	pm	Lit.	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	Lit.
Na_2SO_3	150,4	220	991	958	969	173
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	152,9	221	968	935	946	186
$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$	151	209	985	1104	1064	
$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,7	187	994	1139	1091	

Nach der bei HAEGLER (174) angegebenen linearen Beziehung zwischen Bindungsabstand und Valenzschwingungsfrequenz

$$r(\text{SO}) = -0,0348 \nu(\text{SO}) + 186$$

erhält man für $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ einen gegenüber Tab. 18 um etwa 2 pm kürzeren SO-Abstand. Auch für $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wäre aufgrund der röntgenografischen Ergebnisse eine höhere gemittelte Valenzschwingungsfrequenz von etwa 1120 cm^{-1} zu erwarten. Hierbei müssen aber die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kristallwasser und den Sulfit-sauerstoffatomen berücksichtigt werden, die zu einer Schwächung der S-O-Bindungen führen.

Der Deformationsschwingungsbereich der Sulfitgruppe wird von der Koordination des Schwefelatoms an das Metallion nur wenig beeinflusst. Symmetrische ($660\text{-}630 \text{ cm}^{-1}$) und asymmetrische ($530\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) Deformationsschwingungen liegen nur wenig höher als beim Natriumsulfit. Kombinationen dieser Schwingungen sind ebenfalls zu beobachten und komplizieren bei $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ den Bereich der asymmetrischen S-O-Valenzschwingung, da sie in

ein ohnehin sehr bandenreiches Gebiet fallen und durch FERMI-Resonanz mit der Grundschiwingung hohe Intensität erhalten können.

Der niederfrequente Bereich wird in den FIR-Spektren von sehr breiten und intensiven Absorptionen beherrscht, die durch die Translationsschwingungen der Kationen verursacht werden. So sind Zuordnungen fast nur über die Raman-Spektren möglich.

Die symmetrische Hg-S-Valenzschwingung war aufgrund ihrer großen Intensität leicht zuzuordnen. Bei der Natriumverbindung kommt es durch Korrelationskopplung zu einer Aufspaltung von 40 cm^{-1} . Die asymmetrische Hg-S-Valenzschwingung liegt, wie schon bei den Dithiomercuraten beobachtet, um 30 bis 50 cm^{-1} oberhalb der symmetrischen.

Auch die Zuordnung der Librationen des komplexen Anions erfolgte wegen der hohen Intensität im Raman-Effekt, da die Rotationschwingung des Anions eine große Änderung der Polarisierbarkeit bewirkt.

Das Raman-Spektrum von $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ in Lösung (Abb. 21) ist übersichtlich. Die Bande bei 983 cm^{-1} gehört zu der sehr intensitätsstarken symmetrischen S-O-Valenzschwingung des freien Sulfit-Anions, wie Messungen mit verschiedenen Konzentrationen eindeutig zeigten.

Tabelle 19: Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der Bissulfito-mercurate(II) im festen und gelösten Zustand

Zuordnung	$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$		$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Lsg. Ra Abb. 21
	IR Abb. 17	Ra Abb. 16	IR/FIR Abb. 19+20	Ra Abb. 18	
$\nu(\text{OH})$			3550 3470	3476	
$\nu(\text{NH})$	3175 3035				
$2\delta_s(\text{HNH})$	2825				
$\delta(\text{H}_2\text{O})$			1652		
$\delta_s(\text{HNH})$	1408				
$\delta_s + \delta_{as}(\text{SO})$		1147			
$\nu_{as}(\text{SO})$	1108	1100		1190 1176	1126 (dp)
			1153 1135 1122 1111	1161 1136 1111 1092	
$2\delta_{as}(\text{OSO})$	1018		1022		
$\nu_s(\text{SO})$		1002 981		1012 981	1022 (p)
	968		980 970		
$\delta_s(\text{OSO})$	650 632	653 639	660	652,5 648 642	652 (p)
$\omega(\text{H}_2\text{O})$			565		
$\delta_{as}(\text{OSO})$	503	510	523	530 512 503	497 (dp)
$\rho(\text{OSO})$			389		
$\nu_{as}(\text{HgS})$		247	235 199	242 200	
$\nu_s(\text{HgS})$		188		210 169	192 (p)
T(Kation)	212 (vb)		190 (vb)		
Gitterschw.				124 113 102	
$\delta(\text{SHgS})$			89 69		
$\tau(\text{SO}_3)$				73	
R(Anion)		52 43	49 41	46	
Gitterschw.			21 17,5		

2.3.9. Schwingungsspektrometrische und röntgenografische
Ergebnisse für Halogenosulfitomercuraten(II)

2.3.9.1. Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

Die Verbindung fällt, wie in Kapitel 2.3.3. beschrieben, langsam aus wäßrigen Lösungen von $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ in Form von farblosen, rautenförmigen Kristallen aus. Die Winkel in der Rautenfläche betragen 100° und 80° , die maximale Kantenlänge 5 mm.

Die Kristalldaten lauten:

Raumgruppe: orthorhombisch $\text{Pmcn} - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62). (Die Aufstellung Pmcn wurde hier der Standardaufstellung Pnma der International Tables (222) vorgezogen.)

Gitterkonstanten: $a = 552,6 \text{ pm}$
 $b = 667,5 \text{ pm}$
 $c = 1540,7 \text{ pm}$

Volumen: $V = 568,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Formeleinheiten: $Z = 4$

Molmasse: $M = 334,1 \text{ g mol}^{-1}$

Dichten: $\rho_{\text{pyk.}} = 3,47 \text{ g cm}^{-3}$
 $\rho_{\text{röntg.}} = 3,90 \text{ g cm}^{-3}$

Die Strukturbestimmung wurde von LIEHR durchgeführt und ist als Publikation (223) in Vorbereitung. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 20, die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in Tabelle 21 aufgelistet. Die Abbildungen 23 bis 25 zeigen die jeweiligen Projektionen entlang den drei Koordinatenachsen, Abbildung 22 eine räumliche Darstellung.

Tabelle 20: Atomkoordinaten von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

	Lage		x/a	y/b	z/c
Hg	4c	m	0,2500 (0)	0,2338 (1)	0,9953 (0)
Cl	4c	m	0,2500 (0)	0,9480 (7)	0,9081 (3)
S	4c	m	0,2500 (0)	0,4588 (6)	0,1142 (3)
O(1)	4c	m	0,2500 (0)	0,3360 (18)	0,1926 (8)
O(2)	8d	1	0,0344 (16)	0,5855 (15)	0,1128 (5)
N	4c	m	0,2500 (0)	0,9229 (22)	0,2319 (9)
H(1)	4c	m	0,2500 (0)	0,8021 (50)	0,1831 (48)
H(2)	8d	1	0,4691 (50)	0,8742 (50)	0,2324 (44)

Grundbausteine der vorliegenden Struktur sind die leicht gewinkelten Chlorosulfitomercurat(II)-Anionen und die Ammonium-Kationen.

Die Anordnung der Anionen im Kristallverband wird im wesentlichen bestimmt durch das Bestreben der Quecksilberatome, die effektive Koordinationszahl von zwei auf vier bzw. sechs zu erhöhen. Bei Betrachtung der VAN DER WAALS-Radien (s. Tab. 22) zeigt sich nämlich, daß jedes Quecksilberatom starke Wechselwirkungen zu zwei Sauerstoffatomen benachbarter Sulfitgruppen und schwache Wechselwirkungen zu zwei Chloratomen ausbildet. Die Abstände von einem Hg-Atom zu den zwei O(2)-Atomen der benachbarten Sulfitgruppen sind mit 259 pm sehr kurz - beim $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ z.B. betragen die kürzesten Abstände nur 280 pm. Diese starke Wechselwirkung führt durch ihren sterischen Effekt zum Ausweichen des Chloratoms aus der linearen Anordnung am Quecksilberatom nach der entgegengesetzten Seite.

Hierdurch verringert sich der Abstand des Chloratoms zum benachbarten Quecksilberatom auf etwa die Summe der VAN DER WAALS-Radien, so daß als Koordinationspolyeder für das Quecksilberatom ein verzerrtes Oktaeder entsteht.

Tabelle 21: Wichtige Atomabstände und Bindungswinkel
im $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

Atomabstände (pm)		Bindungswinkel (°)	
Hg - Cl	233,3 (5)	Cl - Hg - S	164,5 (2)
- S	236,9 (4)	O(1) - S - Hg	106,5 (5)
S - O(1)	146,0 (13)	O(2) - S - Hg	110,8 (4)
- O(2)	146,1 (8)	O(1) - S - O(2)	109,7 (5)
N - H(1)	110,3 (56)	O(2) - S - O(2)	109,2 (8)
- H(2)	125,3 (28)	H(1) - N - H(2)	79,3 (26)
Hg - O(1)	311,5 (12)		
- O(2)	319,5 (8)		
- O(2) ⁺	258,9		
- Cl ⁺	336,4		
- S ⁺	383,3		
- Hg ⁺	417,1 (1)		
H(1)-O(2)	216,3		
H(2)-O(1) ⁺⁺	195,2		

⁺ : Atome des 2. Moleküls in der Elementarzelle

⁺⁺ : Atome des 4. Moleküls in der Elementarzelle

Tabelle 22: Kovalente Einfachbindungsabstände und
Summe der VAN DER WAALS-Radien (pm)

Bindung	kovalent	VAN DER WAALS
Hg-Cl (2-bindig)	229	330
Hg-Cl (4-bindig)	247	
Hg-S	234	335
Hg-O	196	290
S-O	170	325
Cl-Cl	198	360
N-H	104	270
O-H	104	260

Aufgrund dieser Vorbetrachtungen läßt sich dann das Strukturschema wie folgt beschreiben:

a) Entlang der a-Achse lagern sich benachbarte Anionen, die über die Inversionszentren symmetrieverknüpft sind, schraubenförmig an. Der Zusammenhalt erfolgt durch die beschriebenen starken Hg-O-Wechselwirkungen. Hierbei lagern sich jeweils die zwei O(2)-Atome einer Sulfitgruppe an die Hg-Atome zweier benachbarter Anionen an, die sich nur durch eine Translationsperiode in a-Richtung unterscheiden. Die so gebildeten Sechsecke aus zwei Quecksilber-, zwei Schwefel- und zwei Sauerstoffatomen sind jeweils über gemeinsame Hg-S-Seiten miteinander verknüpft und bilden in Richtung der a-Achse wellenförmige Bänder aus.

b) Jeweils kristallografisch identische Bänder werden längs der b-Achse über die o.g. schwachen Hg-Cl-Bindungen zu Schichten miteinander verknüpft. Sie sind senkrecht zur c-Achse orientiert.

c) Der Zusammenhalt dieser Schichten, die sich - bedingt durch vier Formeleinheiten je Elementarzelle - in c-Richtung antiparallel in ABAB-Folge orientieren, wird durch die Ammonium-Ionen geschaffen. Neben der elektrostatischen Anziehung der negativ geladenen Schichten und der Kationen spielen auch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Sulfitgruppen eine große Rolle. Die Strukturanalyse zeigt O-H-Bindungsabstände von etwa 200 pm, was weit unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien liegt. Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloratomen werden nicht beobachtet.

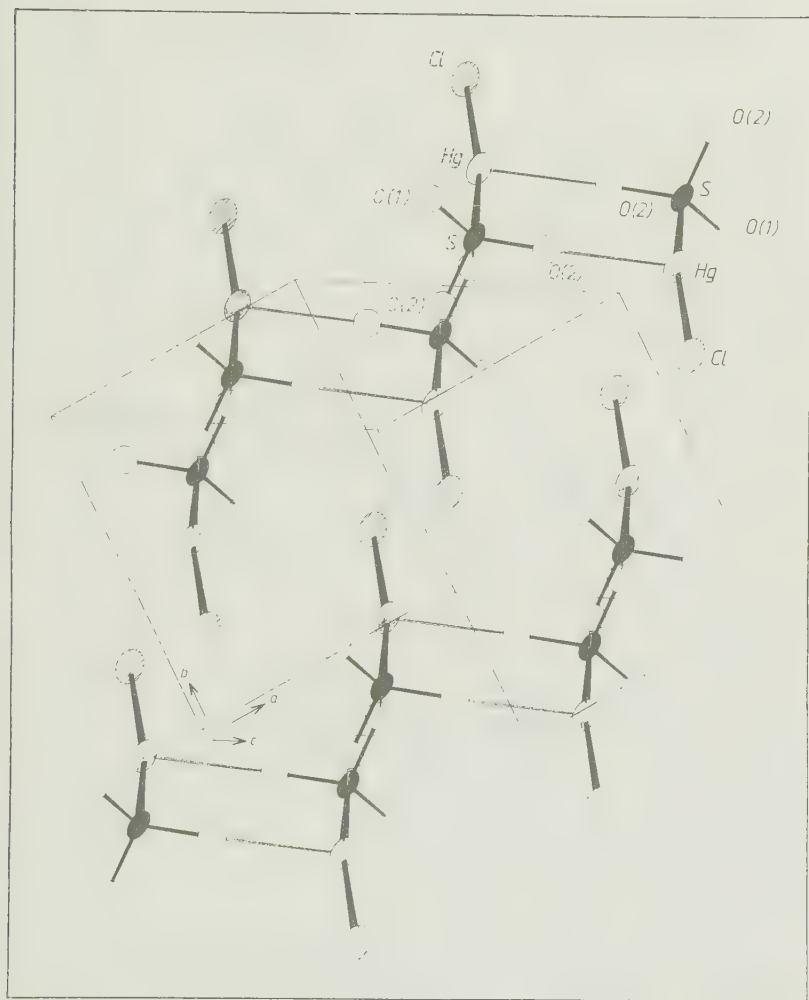


Abbildung 22: Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

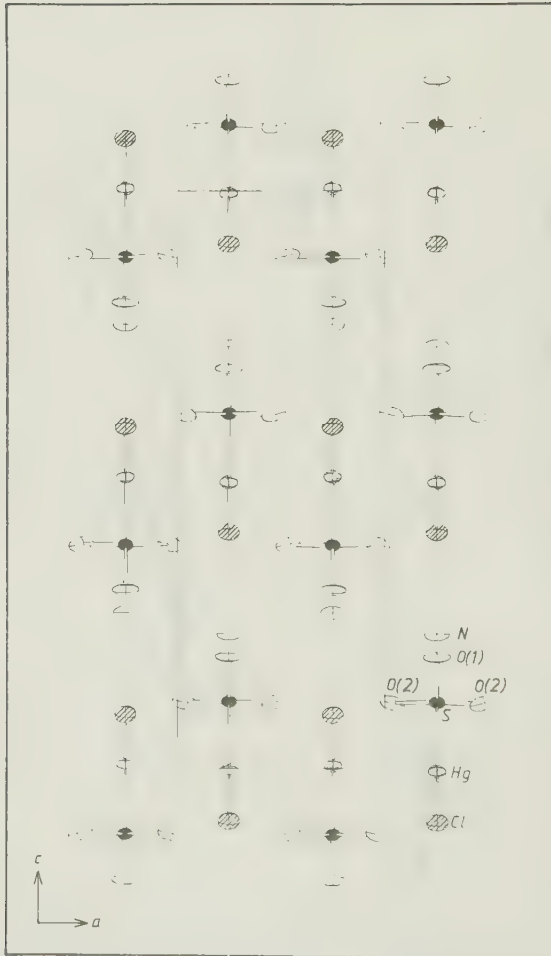


Abbildung 23: Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$,
Projektion längs $[010]$ auf die ac -Ebene

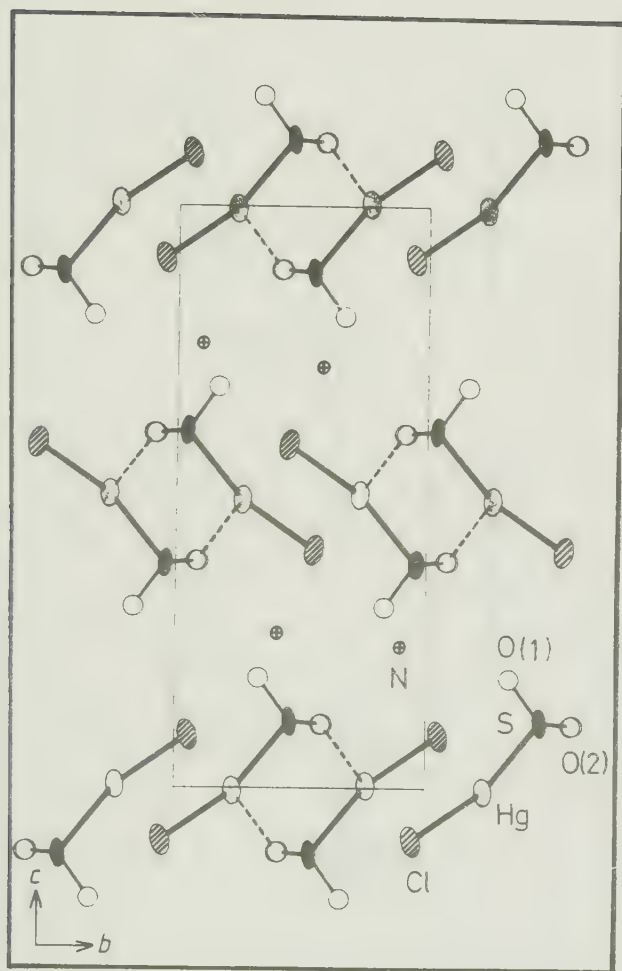


Abbildung 24: Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$,
Projektion längs $[100]$ auf die bc -Ebene

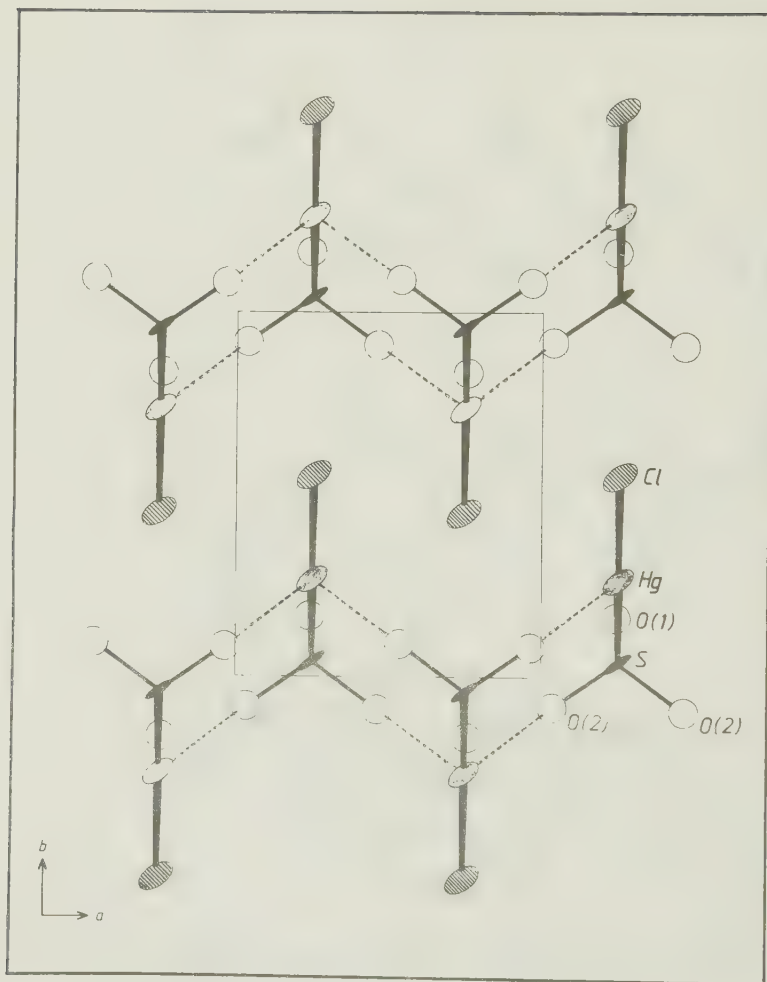


Abbildung 25: Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$, Projektion längs $[00\bar{1}]$ auf die ab -Ebene (berücksichtigt wurden nur Atome mit c -Parametern zwischen 0,25 und 0,75).

2.3.9.2. Schwingungsspektren von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

2.3.9.2.1. Einheitszellenanalyse

Bei Betrachtung der NH_4^+ -Ionen als einatomige Teilchen mit Massen- und Ladungsschwerpunkt im N-Atom ergeben sich für 4·7 Atome pro Elementarzelle 84 Freiheitsgrade.

Bei der vorliegenden D_{2h} -Zellsymmetrie verteilen sich die einzelnen Rassen nach (225) wie folgt:

$$N_{\text{total}} = 13 A_g + 8 B_{1g} + 13 B_{2g} + 8 B_{3g} + 8 A_u + 13 B_{1u} + 8 B_{2u} + 13 B_{3u}$$

Davon werden abgezogen

a) für die starre Translation der Elementarzelle:

$$T_A = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

b) für die Translationsschwingungen der Kationen bzw. Anionen:

$$T = 4 A_g + 2 B_{1g} + 4 B_{2g} + 2 B_{3g} + 2 A_u + 3 B_{1u} + B_{2u} + 3 B_{3u}$$

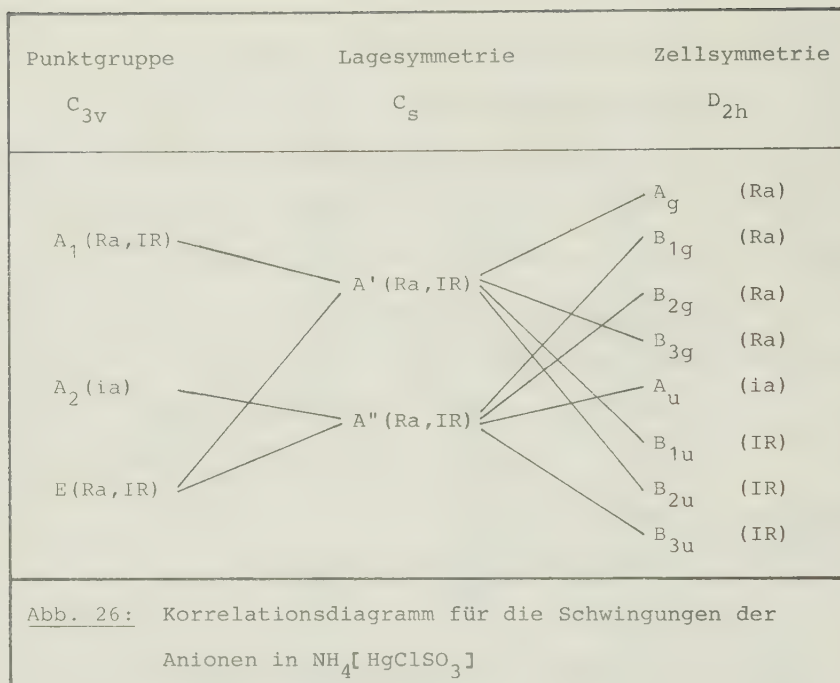
c) für die Librationen der Anionen:

$$R = A_g + 2 B_{1g} + B_{2g} + 2 B_{3g} + 2 A_u + B_{1u} + 2 B_{2u} + B_{3u}$$

So verbleiben 48 innere Schwingungen der vier komplexen Anionen:

$$N_i = 8 A_g + 4 B_{1g} + 8 B_{2g} + 4 B_{3g} + 4 A_u + 8 B_{1u} + 4 B_{2u} + 8 B_{3u}$$

Abbildung 26 zeigt die Korrelation der idealisierten Punktgruppe C_{3v} für das komplexe Anion mit der Zellsymmetrie D_{2h} , Tabelle 23 die Punktgruppenanalyse für die inneren Schwingungen des Anions.



Tab. 23: Punktgruppenanalyse für die inneren Schwingungen von $NH_4[HgClSO_3]$ nach D_{2h}

Rasse	N_i	$\nu(HgS)$	$\nu(HgCl)$	$\nu(SO)$	$\delta(SO)$	$\delta(\text{Gerüst})$
A_g	8	1	1	2	2	2
B_{1g}	4			1	1	2
B_{2g}	8			2	2	4
B_{3g}	4	1	1	1	1	
A_u	4			1	1	2
B_{1u}	8	1	1	2	2	2
B_{2u}	4	1	1	1	1	
B_{3u}	8			2	2	4

2.3.9.2.2. Spektrendiskussion

Die Einheitszellenanalyse zeigt, daß alle Entartungen der Punktgruppe C_{3v} in der Faktorgruppe D_{2h} aufgehoben sind. Eine weitere Vergrößerung der Bandenzahl folgt durch Korrelationskopplungen der vier Moleküle pro Einheitszelle. Die Zuordnung der Schwingungsrasen sollte andererseits durch den Umstand erleichtert werden, daß aufgrund der zentrosymmetrischen Einheitszelle ein Alternativverbot zwischen IR- und Raman-aktiven Schwingungen besteht.

In den aufgenommenen Spektren können jedoch nicht alle nach Tab. 23 zu erwartenden Banden beobachtet werden. Vielmehr scheint eine weitgehende Übereinstimmung von IR- und Raman-Spektren gegeben zu sein. Da das Alternativverbot jedoch aus gruppentheoretischer Sicht erhalten bleiben muß, handelt es sich bei Koinzidenz von IR- und Raman-Frequenzen um zufällige Entartungen korrelationsgekoppelter Schwingungen.

So spaltet z.B. die symmetrische S-O-Valenzschwingung, die in der Punktgruppe C_{3v} zur Rasse A_1 (IR,Ra) gehört, bei der Zellsymmetrie D_{2h} in die Raman-aktiven Rassen A_g und B_{3g} sowie in die IR-aktiven Rassen B_{1u} und B_{2u} auf. Während das IR-Spektrum (Abb. 27) auch beide Banden aufweist (1016 und 1002 cm^{-1}), ist im Raman-Spektrum (Abb. 29) nur eine Bande bei 988 cm^{-1} zu beobachten, die aufgrund ihrer großen Intensität der Rasse A_g zugeordnet werden kann. Da die Bande jedoch nicht völlig symmetrisch, sondern zur niederfrequenten Seite leicht verbreitert ist, könnte sich in der

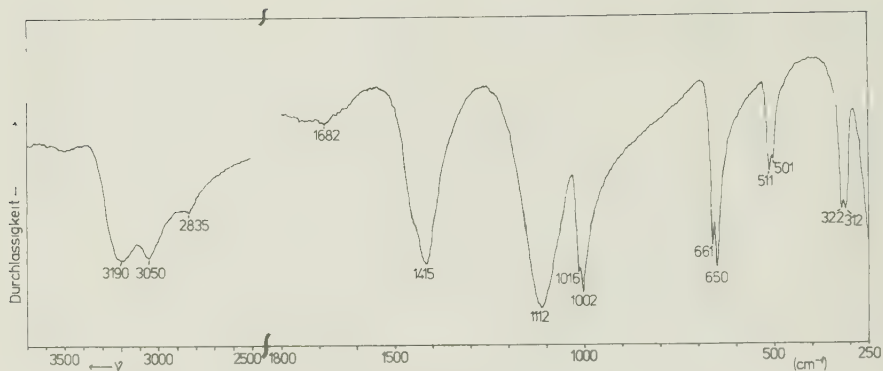


Abb. 27: IR-Spektrum von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ in KBr

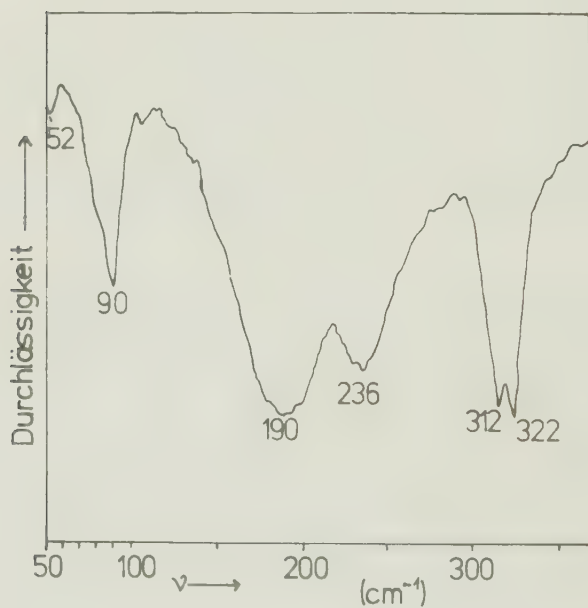


Abb. 28: FIR-Spektrum von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ in Polyethylen
(Auflösung 5 cm^{-1})

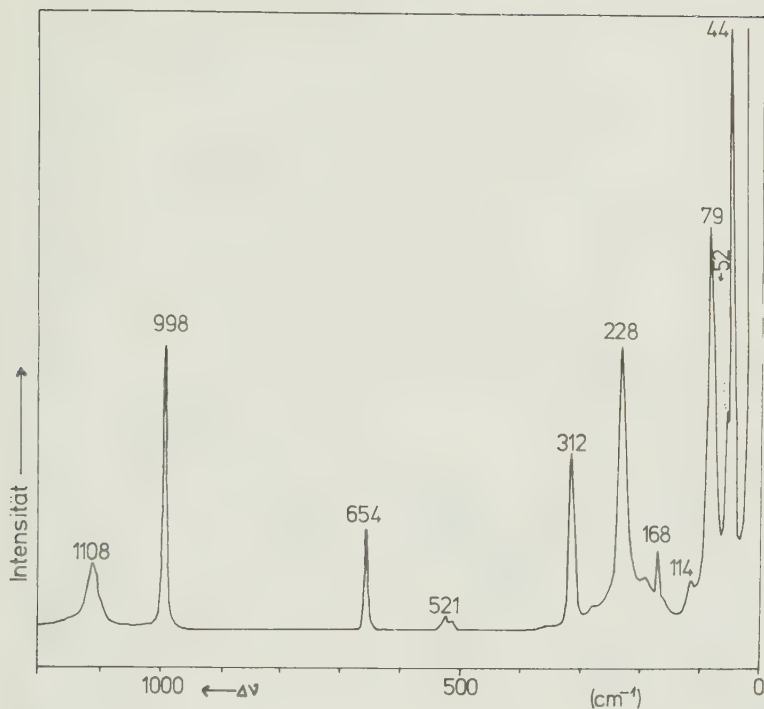


Abb. 29: Raman-Spektrum von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$
(514,5 nm/50 mW, Auflösung 5 cm^{-1})

Flanke die um etwa 10 cm^{-1} tiefer liegende Schwingung der Rasse B_{3g} mit geringerer Intensität verbergen.

Eine ähnliche Beobachtung wird auch bei der symmetrischen Deformationsschwingung der Sulfitgruppe gemacht, die im IR-Spektrum deutlich aufspaltet (661 und 650 cm^{-1}) und im Raman-Spektrum aus einer intensiven Bande bei 654 cm^{-1} mit einer Schulter bei 645 cm^{-1} besteht.

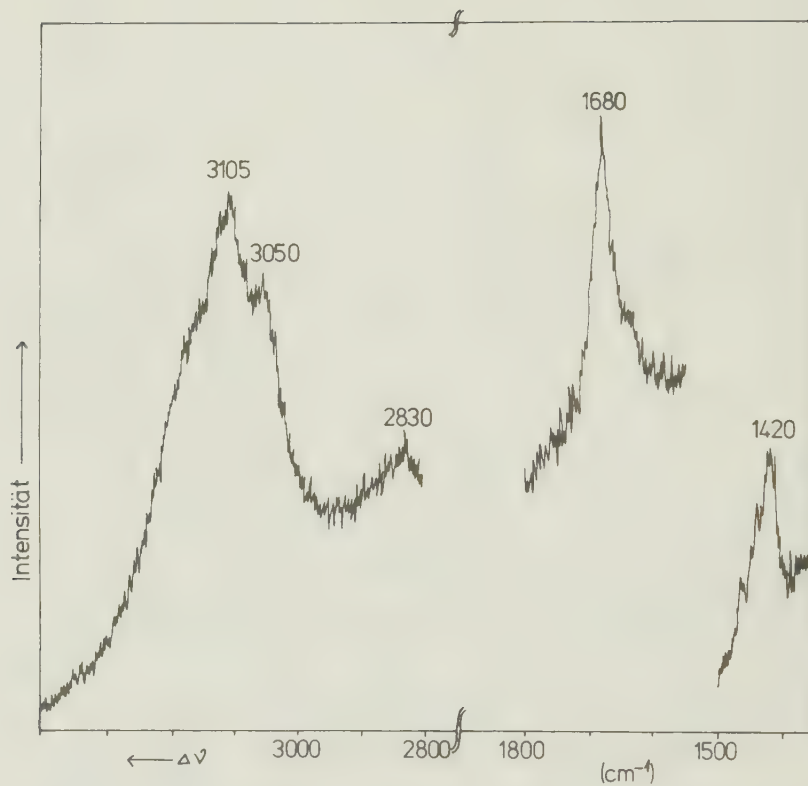


Abb. 30: Raman-Spektrum der inneren Schwingungen der Ammoniumgruppe von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ (647,1 nm/100 mW, Auflösung 6 cm^{-1} ; die einzelnen Banden wurden mit unterschiedlicher Nullpunktsunterdrückung aufgenommen)

Die asymmetrischen S-O-Schwingungen spalten in der Faktorgruppe D_{2h} in die Rassen B_{1u} und B_{3u} (IR), A_g , B_{1g} und B_{2g} (Raman) und A_u (ia) auf. Die asymmetrische Valenzschwingung zeigt sich in beiden Spektren als breite Bande bei 1112 cm^{-1} (IR) und 1108 cm^{-1} (Ra). Die asymmetrische Deformationsschwingung spaltet dagegen auf mit 511 und 501 cm^{-1} (IR) sowie 521 und 508 cm^{-1} (Ra).

Die Gründe für die Verschiebungen der S-O-Schwingungsfrequenzen gegenüber freiem Sulfit wurden bereits in Kapitel 2.3.8.3. diskutiert.

Die Hg-S- und die Hg-Cl-Valenzschwingungen lassen sich leicht zuordnen. Hinsichtlich Aufspaltung und Aktivität verhalten sie sich wie die symmetrischen S-O-Schwingungen. Die Hg-Cl-Valenzschwingung spaltet im IR-Spektrum entsprechend Tab. 23 mit 322 und 312 cm^{-1} auf, wird aber im Raman-Spektrum nur mit einer Bande bei 312 cm^{-1} beobachtet (vgl. HgCl_2 : 314 cm^{-1}). Die Hg-S-Valenzschwingung spaltet dagegen mit 236 cm^{-1} (IR) und 228 cm^{-1} (Ra) nicht auf.

Deformationsschwingungen des Gerüstes fallen bereits in den Bereich der Gitterschwingungen, so daß die Zuordnung erschwert wird. Aufgrund der Bandenform und IR-Intensität und im Vergleich mit den Dithiomercuraten(II), den Bissulfitomercuraten(II) und dem Quecksilber(II)-chlorid kann die Bande bei 90 cm^{-1} der (ClHgS)-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Die Rocking-Schwingungen der Sulfitgruppe, die als (OSHg)-Deformationsschwingungen zu den Gerüstschwingungen zählen, werden hier nur im Raman-Spektrum beobachtet. Dabei wird

Tab. 24: Zuordnung der inneren Schwingungen des
komplexen Anions im $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

Zuordnung	Rasse	IR (cm^{-1})	Ra (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	B_{1u}, B_{3u} A_g, B_{1g}, B_{2g}	1112	1108
$\nu_s(\text{SO})$	B_{1u}, B_{2u} A_g, B_{3g}	1016, 1002	988, 978(?)
$\delta_s(\text{OSO})$	B_{1u}, B_{2u} A_g, B_{3g}	661, 650	654, 645
$\delta_{\text{as}}(\text{OSO})$	B_{1u}, B_{3u} A_g, B_{1g}, B_{2g}	511, 501	521, 509
$\nu(\text{HgCl})$	B_{1u}, B_{2u} A_g, B_{3g}	322, 312	312
$\nu(\text{HgS})$	B_{1u}, B_{2u} A_g, B_{3g}	236	228
$\rho(\text{SO}_3)$	B_{1u}, B_{3u} A_g, B_{1g}, B_{2g}		350, 275
$\delta(\text{ClHgS})$	B_{1u}, B_{3u} A_g, B_{1g}, B_{2g}	90	79

die in-plane-Schwingung bei 350 cm^{-1} , die out-of-plane-Schwingung bei 275 cm^{-1} zugeordnet.

Die Libration des komplexen Anions muß aufgrund der starken Änderung der Polarisierbarkeit eine besonders große Intensität im Raman-Effekt besitzen. Deshalb wird ihr die Bande bei 44 cm^{-1} zugeordnet.

Obertöne werden von den symmetrischen Deformationsschwingungen (OSO) bei 1302 cm^{-1} (Ra) und (HHN) bei 2835 cm^{-1} (IR) und 2830 cm^{-1} (Ra) beobachtet.

Die vollständige Zuordnung und die Gegenüberstellung zur in Wasser gelösten Verbindung ist in Tab. 25 enthalten.

2.3.9.3. Schwingungsspektren von $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$

Das Bromosulfitomercurat(II) ist aufgrund von Guinier-Aufnahmen isotyp zum Chloranalogon. So sehen sich auch die Schwingungsspektren sehr ähnlich, so daß auf Tab. 25 verwiesen werden kann.

Die Hg-Br-Valenzschwingung wird bei 136 cm^{-1} beobachtet, die Hg-S-Valenzschwingung bei 196 cm^{-1} (Ra) bzw. 203 cm^{-1} (IR).

Die gegenüber der Chlorverbindung niedrigere Lage beruht auf der festeren Bindung des Broms an das Quecksilber im Vergleich zum Chlor und der dadurch bedingten Schwächung der Quecksilber-Schwefel-Bindung.

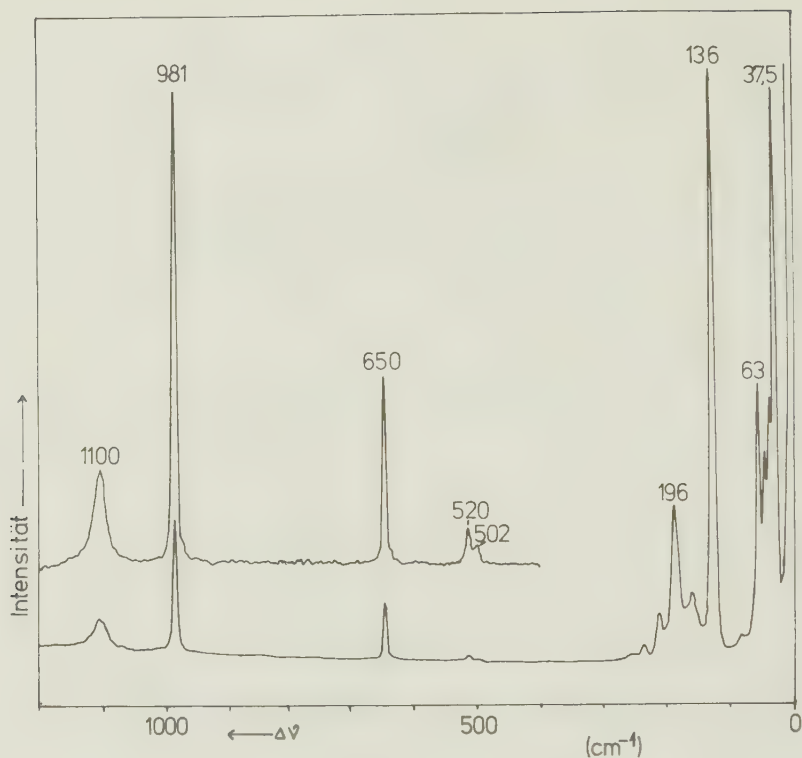


Abb. 31: Raman-Spektrum von $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$ (488,0 nm/22mW, Auflösung 5 cm^{-1} ; das obere Spektrum wurde um den Faktor 3 verstärkt).

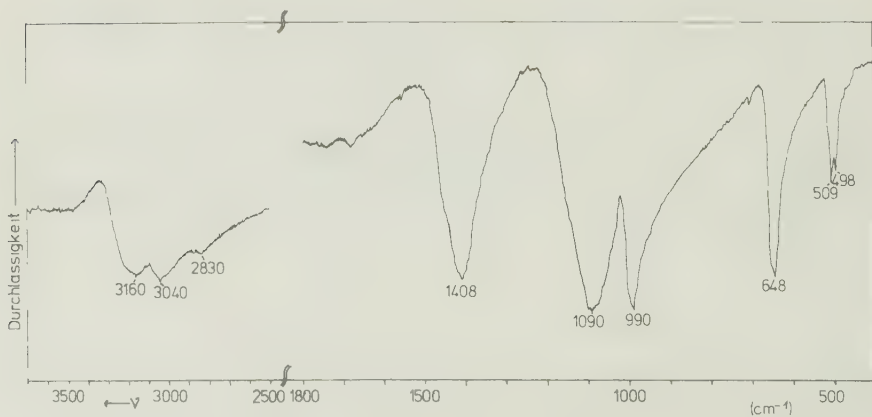


Abb. 32: IR-Spektrum von $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$ in KBr

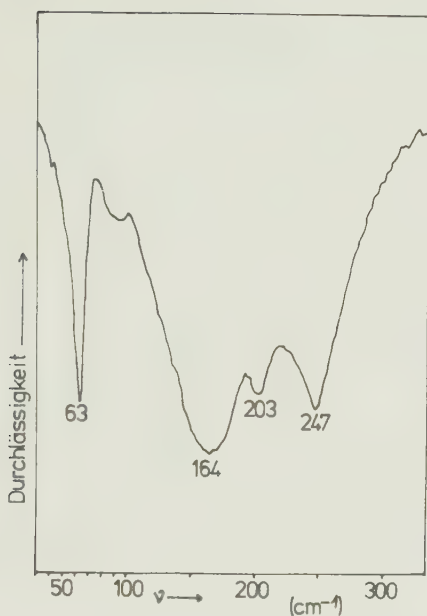


Abb. 33:

FIR-Spektrum von
 $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$ in
Polyethylen

2.3.9.4. Vergleich der Schwingungsfrequenzen

Tabelle 25 enthält die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen für Ammonium-chlorosulfitomercurat(II) und Ammonium-bromosulfitomercurat(II) im Bereich von 30 bis 4000 cm^{-1} .

Vom Chlorosulfitomercurat(II) wurde auch das Raman-Spektrum einer Lösung von 100 bis 1300 cm^{-1} vermessen und der Situation im kristallinen Zustand gegenübergestellt.

Tab. 25: Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in den
Halogenosulfitomercuraten(II)

Zuordnung	$\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$		$\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$		$[\text{HgClSO}_3]^-$ -Lsg. Ra (cm^{-1})
	IR (cm^{-1})	Ra (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Ra (cm^{-1})	
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3190	3105	3160	3170	
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3050	3050	3040	3095	
$2\delta_{\text{s}}(\text{HNN})$	2835	2830	2830	2825	
$\delta_{\text{as}}(\text{HNN})$	1682	1680	1680	1685	
$\delta_{\text{s}}(\text{HNN})$	1415	1420	1408	1425	
$2\delta_{\text{s}}(\text{OSO})$		1302			
$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	1112	1108	1090	1100	1120
$\nu_{\text{s}}(\text{SO})$	1016		1002		
"	1002	988	990	981	1010
$\delta_{\text{s}}(\text{OSO})$	661	654	655	650	645
"	650	645	648		
$\delta_{\text{as}}(\text{OSO})$	511	521	509	520	
"	501	509	498	502	
$\rho(\text{SO}_3)\text{i.p.}$		350			
$\nu(\text{Hg Hal})$	322	312	164	136	331
"	312				
$\rho(\text{SO}_3)\text{o.o.p.}$		275	247	245	
$\nu(\text{HgS})$	236	228	203	196	221
$\tau(\text{NH}_4)$	190	187		169	
"		168			
Gitterschw.		114	95	92	
$\delta(\text{SHgHal})$	90	79	63	63	
Gitterschw.	52	52		52	
"				44	
R(Anion)		44		37,5	

2.4. Überblick über Quecksilber-Schwefel-Bindungen

Zum Schluß werden die neu gefundenen Werte für Hg-S-Schwingungsfrequenzen und Hg-S-Bindungsabstände einigen typischen in der Literatur beschriebenen Daten gegenübergestellt.

Tab. 26 enthält Ergebnisse aus Ramanspektren von Lösungen bzw. flüssiger Phase, Tab. 27 IR-, Raman- und Strukturdaten von kristallinen Verbindungen. Ordnungsprinzip sind die Wellenzahlen - in Tab. 27 die Mittel aus Raman- und IR-Werten. Bei Fehlen von spektroskopischen Daten wurden die Verbindungen sinnvoll in die Tabelle eingegliedert.

Dabei zeigte sich, daß die höchste Hg-S-Valenzschwingungsfrequenz - und damit größte Hg-S-Bindungsstärke - beim in dieser Arbeit neu synthetisierten $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ vorliegt. Das negativ geladene Sulfid besitzt als Ligand ebenso große Donorfähigkeiten wie die $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Gruppe und das Xanthogenat mit ihren delokalisierten π -Elektronen. Das Quecksilber(II)-dixanthogenat hat deshalb auch den kürzesten, bisher bestimmten Hg-S-Abstand von 231 pm.

Am Ende der Tabelle rangieren die Sulfito-Komplexe und Verbindungen mit vierfach koordiniertem Quecksilber. Bei identischen Liganden liegen die Bindungsabstände bei tetraedrischer Umgebung um etwa 20 pm höher als bei linearer Anordnung. Im allgemeinen ist der Übergang von der formalen Zweier- zur Viererkoordination fließend, da Quecksilber durch Wechselwirkung mit benachbarten Atomen seine effektive Koordinationszahl erhöht.

Tab. 26: Quecksilber-Schwefel-Valenzschwingungen von
Lösungen bzw. flüssiger Phase im Raman-Effekt

Verbindung	KZ	Hg-S-Valenzschwingung (cm^{-1})	Lit.
CH_3HgS^- in H_2O	2	353	235
$[\text{HgS}_2]^{2-}$ in H_2O	2	351	88, a
$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ in CS_2	2	333	12
$\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$ (fl.)	2	329	236
$[\text{CH}_3\text{HgS}(\text{CH}_3)_2]^+$ in H_2O	2	302	237, 245
CH_3HgSCN in CH_3OH	2	283	242
$[(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{S}]^+$ in H_2O	2	281	244
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Diglyme	2	278	242
$\text{Hg}(\text{SCF}_3)\text{Cl}$ in CH_3OH	2	251	231
$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in CH_3OH	2	243	231
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ in H_2O	4	239	243
$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ in H_2O	3	226	a
$[\text{HgClSO}_3]^-$ in H_2O	2	221	a
$[\text{CH}_3\text{HgSO}_3]^-$ in H_2O	2	206	235
$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ in H_2O	2	192	a
$[\text{NH}_3\text{HgSO}_3]$ in H_2O	2	180	a
a) diese Arbeit			

Tab. 27: Quecksilber-Schwefel-Valenzschwingungen und -Bindungsabstände von kristallinen Verbindungen

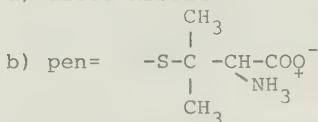
Verbindung	KZ	Hg-S-Valenzschwingung			Hg-S-Abstand	
		Ra (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Lit.	d (pm)	Lit.
Na ₂ [HgS ₂]	2	342	376	a		
Hg(SC ₆ H ₅) ₂	2	344	365	51		
Na ₂ [HgS ₂] · H ₂ O	2	322	338	a		
C(HgSCH ₃) ₄	2	323	322	233		
[S ₂ Hg ₃]F ₂	2+4	318	328	13	2x239	247
(C ₂ H ₅ OCS ₂) ₂ Hg	4				231 251 275 294	249
[(CH ₃ Hg)pen] · H ₂ O ^b	2	322	322	248	236	248
[Hg(pen) ₂]Cl ₂ · H ₂ O ^b	2				235	40
Hg(SCH ₃) ₂	2+3	297	338	52,227, 228	2x236 3x325	226
" (neue Phase)		309	338	229		
HgS(rot)	2+4	254	285	120,121 123,124	2x236 2x310 2x330	114,115 250
		317,343		122		
			285,347	a		
[CH ₃ HgS(CH ₃) ₂] ₂ NO ₃	2	304	302	245		
Hg(SCN) ₂	2+4	270	313	242	2x238	234
Hg(dtp) ₂ ^c	4		280	241		
K ₂ [Hg(SCN) ₄]	4		285,255	239		
C(HgSCN) ₄	2	270	266	15		
Hg(SC ₂ H ₅) ₂	2	246	268	52,227	245	230
CH ₃ HgSCN	2	238		242		

Fortsetzung s. nächste Seite

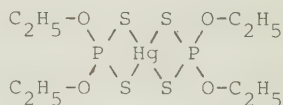
Fortsetzung von Tab. 27:

Verbindung	KZ	Hg-S-Valenzschwingung			Hg-S-Abstand	
		Ra (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Lit.	d (pm)	Lit.
NH ₄ [HgClSO ₃]	2+2	228	236	a	2x237	a
[NH ₃ HgSO ₃]	2	226	231	36, a		
Co[Hg(SCN) ₄]	4		219	240	256	238
(NH ₄) ₂ [Hg(SO ₃) ₂]	2	188	247	a	258	209
[Co(NH ₃) ₆] ₄						
[Hg(S ₂ O ₃) ₃] ₃ · 10 H ₂ O	3	217	192	a		
Na ₂ [Hg(SO ₃) ₂] · H ₂ O	2	210, 169	235, 199	36, a	241	187
HgS (schwarz)	4		224, 177	121	254	115-117
NH ₄ [HgBrSO ₃]	2+2	196	203	a		
Hg(SBu ^t) ₂	4	187	172	52	2x259 2x266	232
K ₆ [HgS ₄]	4				1x254 3x259	111
Hg(SCN) ₂ · As(C ₆ H ₅) ₃	3				2x254	246

a) diese Arbeit



c) Hg(dtp)₂ =



Die vorliegenden Informationen erlauben nun eine Korrelation zwischen Hg-S-Valenzschwingungsfrequenz und Hg-S-Bindungsabstand für Verbindungen, bei denen Quecksilber in erster Sphäre nur von Schwefelliganden koordiniert ist. Nur Na₂[Hg(SO₃)₂] · H₂O und das schwarze HgS liegen außerhalb einer vernünftigen Zuordnung.

Abb. 34 zeigt die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete lineare Regressionskurve mit der Formel

$$d = - 0,215 \frac{v_s + v_{as}}{2} + 303.$$

(v_s und v_{as} werden in cm^{-1} , d in pm angegeben).

Mit diesen Feststellungen, die sich am Ende vielfältiger Untersuchungen ergeben, glaubt der Verfasser, dem Ziel der vorliegenden Arbeit gerecht geworden zu sein: Das Wissen um die Festigkeit der Quecksilber-Schwefel-Bindung wurde vertieft.

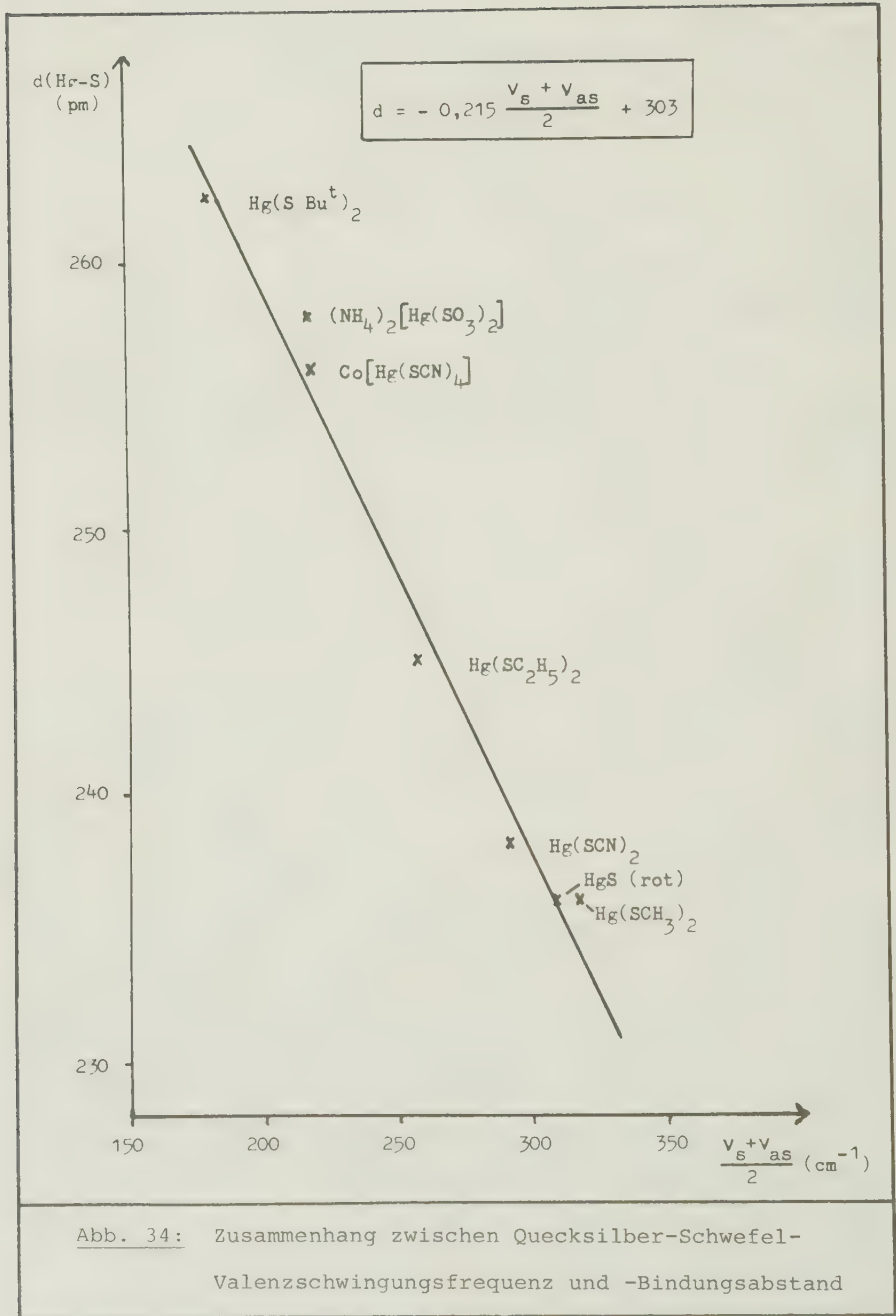


Abb. 34: Zusammenhang zwischen Quecksilber-Schwefel-Valenzschwingungsfrequenz und -Bindungsabstand

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Präparative Methoden

3.1.1. Thiomercurate (II)

3.1.1.1. Darstellung der Lösungen

In 100 ml 4,0 M NaOH-Lösung wird bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Durch Zugabe von weiteren 100 ml 4,0 M NaOH-Lösung entsteht eine 2,0 M Na_2S -Lösung. Diese Ausgangslösung wurde je nach Bedarf mit H_2O verdünnt. (Wäßrige Lösungen von käuflichem $Na_2S \cdot 9 H_2O$ (p.A.Merck) enthielten häufig Verunreinigungen von Thiosulfat.) Rotes HgS wurde dann in kleinen Portionen hinzugegeben. Die jeweils eingesetzten Mengen zeigt die folgende Aufstellung:

2,0 M Na_2S -Lsg.		HgS(rot)		NaOH		H_2O	Verhältnis
ml	mmol	g	mmol	g	mmol	ml	$Na_2S : HgS$
20	40	4,7	20	-	-	-	2 : 1
20	40	4,7	20	0,8	20	-	2 : 1
20	40	4,7	20	1,6	40	20	2 : 1
20	40	2,3	10	-	-	-	4 : 1
20	40	2,3	10	0,8	20	-	4 : 1
20	40	2,3	10	-	-	20	4 : 1
20	40	2,3	10	-	-	40	4 : 1
20	40	2,3	10	-	-	60	4 : 1
20	40	0,93	4,0	-	-	20	10 : 1
20	40	0,78	3,3	-	-	-	12 : 1
20	40	0,78	3,3	0,8	20	-	12 : 1
20	40	9,3	40	-	-	-	1 : 1
20	40	9,3	40	0,8	20	-	1 : 1
20	40	9,3	40	1,6	40	-	1 : 1
20	40	9,3	40	3,2	80	-	1 : 1
20	40	9,3	40	4,0	100	-	1 : 1

Bei den letzten fünf Ansätzen kam es auch nach zehntägigem Rühren nicht zur Lösung bzw. vollständigen Reaktion, denn die rote Farbe der Aufschlammung blieb unverändert erhalten. Bei den anderen Versuchen löste sich dagegen das zugegebene Quecksilber(II)-sulfid je nach Menge sofort oder nach wenigen Minuten auf. Zur Raman- und UV-spektrometrischen Untersuchung wurden die Lösungen mit Hilfe eines Membranfilters von eventuellen Schwebepartikeln befreit.

3.1.1.2. Sinterreaktionen

Die Ausgangsverbindungen Na_2S und BaS wurden nach folgenden Verfahren hergestellt:

Natriumsulfid (251)

200 g (0,833 mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck) werden im Vakuum-exsikkator über P_2O_5 bis auf 4 Gew.-% Wasser getrocknet. Dies entspricht einer Formel $\text{Na}_2\text{S} \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$. Das entwässerte Produkt ist schwach gelblich gefärbt.

Bariumsulfid (252)

Jeweils 5,0 g (25 mmol) BaCO_3 werden in einem Quarzrohr auf etwa 1300 K erhitzt. Dabei wird ein Gasgemisch von gleichen Raumteilen H_2S und H_2 über die Probe geleitet. Wenn kein Wasser mehr entweicht (nach etwa zwei Stunden), wird noch 30 Minuten lang H_2 eingeleitet, um eventuell gebildete Polysulfide zu reduzieren. Dann wird unter H_2 -Atmosphäre abgekühlt. Die Reaktionsbedingungen der äquimolaren, innigen Mischungen von Na_2S bzw. BaS und HgS wurden nach folgender Aufstellung variiert:

Eingesetztes Sulfid	Reaktions-temperatur (K)	Reaktions-zeit (Std.)	Apparatur
Na ₂ S	613	48	Inertgas (s.Abb.8)
Na ₂ S	633	33	"
Na ₂ S	603	235	"
Na ₂ S	638	103	Autoklav (s.Abb.9)
Na ₂ S	658	105	"
Na ₂ S	678	103	"
Na ₂ S	723	8	"
BaS	673	102	"
BaS	723	8	"
BaS	633	33	Inertgas
BaS	613	242	"

Die Inertgasapparatur wurde in einem Tiegelofen, der Edelstahlaufoklav in einem Klapprohrofen erhitzt.

3.1.1.3. Na₂[HgS₂] aus Ethanol

In einem 1 l - Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Quecksilberventil und Gaseinleitungsrohr werden 4,6 g (0,20 mol) Na in kleinen Stücken vorgelegt. 69 g (1,5 mol) abs. Ethanol werden unter N₂-Atmosphäre so schnell zugeotropft, daß der Alkohol lebhaft siedet. In diese Lösung wird vorsichtig H₂S-Gas eingeleitet, da die Reaktion von starker Wärmeentwicklung begleitet ist. Bis zur Abkühlung der Lösung wird weiter H₂S eingeleitet. Nun wird die gleiche Menge weiterer Natriumethylatlösung - 4,6 g Na in 69 g Ethanol - zugeotropft, so daß man schließlich eine 1,1 M Na₂S-Lösung in Ethanol erhält. Zu Teilen dieser 1,1 M Na₂S-Lösung werden nun verschiedene Mengen von festem α-HgS unter Schutzgas zugesetzt und gerührt. Nach mehrtägiger Reaktionszeit (bis zu sieben Tagen) entfärbt sich die Aufschlammung. Der farb-

lose Niederschlag wird in einer N_2 -Glasfritte abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Folgende Ansätze wurden durchgeführt:

Na_2S		abs.Ethanol	HgS		Verhältnis
ml Lösung	mmol	ml	g	mmol	$Na_2S : HgS$
15	17	-	3,96	17,0	1 : 1
15	17	-	1,98	8,50	2 : 1
7,5	8,5	7,5	0,99	4,3	2 : 1
15	17	-	0,79	3,4	5 : 1
7,5	8,5	7,5	0,40	1,7	5 : 1
15	17	-	0,40	1,7	10 : 1
7,5	8,5	7,5	0,20	0,85	10 : 1

Versuche zur Umkristallisation wurden mit 15 verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Bei Wasser, Methanol, Ethanol, iso-Amylalkohol, Tri-n-butylphosphat, DMSO, Aceton, Methyl-iso-butyl-keton, Acetanhydrid und Dioxan kam es zum Ausfall von schwarzem HgS, wobei die besonders polaren Stoffe die größten Zersetzungsgeschwindigkeiten bewirkten. THF, Acetonitril, Eisessig, n-Propanol und Hexametapol (Hexamethylphosphorsäuretriamid) führen zwar nicht zur Zersetzung, vermögen aber auch nicht, das $Na_2[HgS_2]$ auch nur in Spuren zu lösen.

3.1.2. Thiosulfatomercurate(II)

3.1.2.1. Darstellung der Lösungen

149 g (600 mmol) $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ (p.a.) werden in Wasser gelöst und auf 200 ml Lösung aufgefüllt. Zu Teilen dieser 3,00 M $Na_2S_2O_3$ -Lösung (pH = 6,0) werden verschiedene Mengen

gelbes HgO (p.a.) gegeben und unter Rühren gelöst. Bei einigen Ansätzen wurde auch mit verdünnten Lösungen gearbeitet. Die jeweiligen Ansätze sind der folgenden Auflistung zu entnehmen:

3,6M Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung		H ₂ O	HgO		Verhältnis Hg ²⁺ : S ₂ O ₃ ²⁻	Lösung
ml	mmol	ml	g	mmol		
10	30	-	0,32	1,5	1 : 20	nach 10 Min.
10	30	-	0,81	3,7	1 : 8	nach 10 Min.
10	30	20	0,81	3,7	1 : 8	nach 10 Min.
5,0	15	70	0,54	2,5	1 : 6	sofort
10	30	-	1,08	5,00	1 : 6	nach 1 Min.
5,0	15	10	0,65	3,0	1 : 5	nach 2 Min.
10	30	-	1,62	7,50	1 : 4	nach 15 Min.
10	30	25	1,62	7,50	1 : 4 ⁺	nach 10 Min.
10	30	50	2,17	10,0	1 : 3 ⁺	nach 15 Min.
10	30	20	2,17	10,0	1 : 3	keine voll- ständige Lö- sung; schnelle Zer- setzung
10	30	-	3,25	15,0	1 : 2	
10	30	20	3,25	15,0	1 : 2	
5,0	15	45	1,62	7,50	1 : 2	

⁺Die Raman-Spektren dieser beiden Lösungen sind in Kapitel 2.2.1.2. abgebildet.

Alle Lösungen zeigten eine leichte Opaleszenz; nach einiger Zeit fielen braune bis schwarze Niederschläge aus, die sich an der Glaswand absetzten. Als Endprodukt der Zersetzung nach mehreren Monaten konnte α -HgS nachgewiesen werden. Für die Raman-Messungen wurden deshalb nur frisch bereitete Lösungen verwendet; eine Membranfiltration sorgte für optische Klarheit.

3.1.2.2. Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Die Verbindung wurde nach DONNER (65) hergestellt. Er hatte dieses Verfahren in Anlehnung an (253) als gravimetrische Bestimmungsmethode für organisch gebundenes Quecksilber entwickelt. Entsprechend der hohen Molmasse des Komplexes mit 2435,54 g/mol ergibt sich der für eine Quecksilberanalyse günstige Faktor von 0,2471.

Das Luteosalz - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - wird nach dem bekannten Verfahren dargestellt, indem durch eine ammoniakalische Kobalt(II)-chlorid-Lösung ein Luftstrom geleitet wird (254).

Zur Synthese der Hg-haltigen Komplexverbindung werden zu 100 mg (0,370 mmol) HgCl_2 in 35 ml H_2O nacheinander Lösungen von 3,85 g (50,0 mmol) NH_4 -Acetat in 50 ml H_2O , 745 mg (3,00 mmol)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in 30 ml H_2O und 200 mg (0,748 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 25 ml H_2O gegeben. Der ausgefallene, hellbraune Niederschlag wird nach 30 Minuten in einem Glasfiltertiegel abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Nach einer Trockenzeit von drei Stunden bei 330 K beträgt die Auswaage 403 mg = 99,6% d.Th..

3.1.3. Bissulfito-Komplexe von Quecksilber(II)

3.1.3.1. Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (177-179)

Zu 13,6 g (50,0 mmol) festem HgCl_2 wurden langsam unter Rühren 50 ml einer 2,0 M Na_2SO_3 -Lösung (0,10 mol) gegeben. Bereits nach etwa 20 ml entstand eine klare Lösung, aus der nach Zugabe der Restlösung ein dichter, weißer, feinkristalliner Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und i.HV über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 19,0 g = 89,5% d.Th.

3.1.3.2. Darstellung von $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$

Von den möglichen Darstellungsmethoden des wasserfreien Diammonium-bissulfitomercurat(II) sind im folgenden die zwei einfachsten Wege beschrieben.

3.1.3.2.1. HgCl_2 als Ausgangsverbindung

10 ml 0,20 M (2,0 mmol) HgCl_2 -Lösung wurden mit 4,0 ml 1,0 M (4,0 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung versetzt. Durch Zugabe von Ethanol zu dieser klaren Lösung fiel ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und i.HV über P_2O_5 getrocknet wurde.

3.1.3.2.2. HgO als Ausgangsverbindung (190)

Über Nacht wurden 4,3 g (20 mmol) gelbes HgO und 50 ml 2,5 M (0,13 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung geschüttelt. Die fast klare Lösung wurde filtriert; aus ihr fielen langsam klare Kristalle aus, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und i.HV über P_2O_5 getrocknet wurden.

3.1.4. Halogenosulfito-Komplexe von Quecksilber(II)

3.1.4.1. Darstellung von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$

3.1.4.1.1. Polykristallines Material (181)

Zuerst wurden 10 ml 0,20 M (2,0 mmol) wäßrige HgCl_2 -Lösung mit 20 ml Ethanol und dann tropfenweise mit 2,0 ml 1,0 M (2,0 mmol) wäßriger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung versetzt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und i.HV über P_2O_5 getrocknet.

3.1.4.1.2. Einkristallines Material

Zu 22 ml 1,0 M (22 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung wurden 2,7 g (10 mmol) festes HgCl_2 gegeben. Aus dieser klaren Lösung kristallisierten nach ca. drei Wochen rautenförmige Einkristalle mit einer Kantenlänge bis zu 5 mm aus.

Eine Erhöhung der Hg-Konzentration von hier 0,50 M bis auf 1,5 M führte zwar bereits nach drei Tagen zur Bildung von Einkristallen. Durch Schwankungen in der Umgebungstemperatur stieg die Tendenz zu Verwachsungen.

Die Einkristalle wurden mit wenig Wasser abgespült, mit Ethanol und Ether gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet.

3.1.4.2. Darstellung von $\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$

20 ml 1,7 M (34 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung wurden mit 6,1 g (17 mmol) festem HgBr_2 versetzt und gerührt. Nach fünf Minuten bildete sich eine leicht gelblich gefärbte Lösung; aus ihr fiel nach weiterem Rühren ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und i.HV über P_2O_5 getrocknet wurde.

3.1.5. Darstellung von $[\text{NH}_3\text{HgSO}_3]$

Die von den meisten Autoren bevorzugte Methode von RUFF und KRÖHNERT (180) wurde in dieser Arbeit so modifiziert, daß auch die deuterierte Verbindung hergestellt werden kann. Von weiteren hier erprobten Darstellungsmöglichkeiten sei nur noch das System $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ beschrieben.

3.1.5.1. HgCl_2 und SO_2 -Gas als Ausgangsprodukte

In 10 ml Wasser wurden 0,30 g (1,1 mmol) HgCl_2 gelöst und mit 5,0 ml 20-gewichtsprozentiger (54 mmol) NH_3 -Lösung versetzt. Dann wurde langsam unter Rühren SO_2 eingeleitet, bis sich der Niederschlag auflöste. Nach Eiskühlung fiel langsam ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und über konz. H_2SO_4 getrocknet wurde.

3.1.5.2. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ als Ausgangsprodukte

In einer Mischung von 100 ml 3,00 M (300 mmol) NH_4NO_3 -Lösung und 23,0 ml 13,3 M (300 mmol) NH_3 -Lösung wurden 10 g (30 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ portionsweise unter Rühren gelöst. Nach Zugabe von 30 ml 1,0 M (30 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung kristallisierte ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i.HV über P_2O_5 getrocknet wurde.

Ausbeute: 5,2 g = 58% d.Th.

3.2. Analyseverfahren

Die unter 3.2.1. - 3.2.4. beschriebenen Verfahren gelten für alle im präparativen Teil vorgestellten Verbindungen mit Ausnahme von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ (s. 3.2.5.).

3.2.1. Quecksilber-Bestimmung

Die Substanzen wurden mit konz. HNO_3 aufgeschlossen; bei Anwesenheit von Halogenid wurde dreimal bis fast zur Trockene abgeraucht, um das Halogenid zu vertreiben.

Aus den HNO_3 -sauren Lösungen wurde Quecksilber zum einen nach geeigneter Verdünnung mit einem Atomabsorptionsspektrometer PERKIN-ELMER 400 direkt bestimmt.

Alternativ wurde Quecksilber auch durch komplexometrische Titration (255) bestimmt. Hierzu wurden HNO_3 -saure Lösungen mit NaOH neutralisiert. Die bei der Neutralisation teilweise ausfallenden gelben Niederschläge (basische Hg-Salze) lösten sich bei Zugabe von Titriplex III auf. Nach Zusatz von 1 ml konz. NH_3 und einer Puffertablette als Indikator erfolgte die Rücktitration mit ZnSO_4 -Lösung.

3.2.2. Schwefel-Bestimmung

Aus den HNO_3 -sauren Aufschlußlösungen wurde Schwefel nach der Benzidinsulfatmethode von JÄRVINEN (256) analysiert. Dabei wurde zu verdünnten Lösungen mit einem Säuregehalt von 0,1 M eine 0,16 M Benzidinchloridlösung gegeben, die 0,1 M an HCl war. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wurde mit einer Glasfritte abgesaugt und mit wenig Wasser säurefrei gewaschen ($\text{pH} = 6$). Der Niederschlag wurde mit heißem H_2O aufgenommen und mit 0,1 M NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

3.2.3. Halogen-Bestimmung

0,10 g Substanz wurden mit 30 ml 2 M NaOH aufgeschlämmt, mit 4 ml 30%iger Formaldehydlösung versetzt und 15 Minuten erhitzt. Das durch die Reduktion ausgeschiedene Hg wurde abfiltriert und gewaschen. Im mit HNO_3 angesäuerten Filtrat wurde durch potentiometrische Titration (METROHM Potentiograph E 336) mit AgNO_3 -Lösung das Halogenid bestimmt.

3.2.4. Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung

Wasserstoff- und Stickstoffgehalt wurden mit einem Universalverbrennungsautomaten "CHN-Mikro nach Monar" der Firma HEPAEUS nach den üblichen Methoden bestimmt.

3.2.5. Analytik von $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$

In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungs- und -ausleitungsrohr wird zu der vorgelegten Substanz unter N_2 langsam 2 M HCl aus einem Tropftrichter zugegeben. Das freigesetzte H_2S -Gas wird mit Hilfe des N_2 -Stroms in eine Vorlage aus 0,05 M Iodlösung übergetrieben. Zur Kontrolle der vollständigen Absorption wird eine Waschflasche mit Quecksilber(II)-acetatlösung nachgeschaltet. Das nicht reduzierte Iod wird mit 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert (257).

Das bei der Zersetzung gebildete schwarze HgS wird getrocknet und gewogen, und aus ihm werden Quecksilber und die zweite Hälfte des Sulfidschwefels bestimmt.

3.2.6. Analysenergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Analysenwerte den berechneten gegenübergestellt:

		Hg	S	Hal	N	H
$\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$	ber. gef.	64,56 62,4	20,60 20,3	-	-	-
$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ber. gef.	47,23 46,6	n.b.	-	-	0,47 0,46
$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$	ber. gef.	50,55 50,1	n.b.	-	7,06 7,17	2,03 2,07
$\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$	ber. gef.	60,03 59,6	9,60 9,2	10,61 11,1	4,19 4,27	1,21 1,21
$\text{NH}_4[\text{HgBrSO}_3]$	ber. gef.	52,98 53,1	8,47 7,7	21,11 23,1	3,70 3,68	1,06 0,73
$[\text{NH}_3\text{HgSO}_3]$	ber. gef.	67,38 68,0	n.b.	-	4,71 4,63	1,02 0,98

3.3. Spektrometrische Untersuchungen

3.3.1. Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit Doppelstrahl-Gitterspektrometern PERKIN-ELMER 621 ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) bzw. 257 ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Proben wurden als KBr- und CsI-Preßlinge sowie als Nujolsuspensionen zwischen CsI- und Polyethylen-Scheiben präpariert.

Der niederfrequente Bereich von $450 - 10 \text{ cm}^{-1}$ wurde mit Polyethylen-Preßlingen an einem Fourier-Transform-Spektrometer POLYTEC FIR-30 aufgenommen.

3.3.2. Raman-Spektren

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer CARY 82 durchgeführt. Die Probenanregung erfolgte mit Ionen-Lasern SPECTRA PHYSICS 164 (647,1 nm) und 165 (488,0 nm).

Luftempfindliche Substanzen wurden in zugeschmolzenen Glaskapillaren von ca. 1 mm Durchmesser vermessen.

Zu untersuchende Lösungen wurden durch Membranfiltration optisch klar gemacht und teilweise in einer speziellen, optisch vergüteten Glasküvette im Multipass-Verfahren (Mehrfachreflexion) registriert.

3.3.3. Ultraviolett-Spektren

Die UV-Spektren wurden an einem Spektralphotometer BECKMAN DK 2A aufgenommen. Dabei kamen zweiteilige Flüssigkeitsküvetten mit einer Schichtdicke von 0,01 mm zum Einsatz.

3.4. Röntgenografische Untersuchungen

3.4.1. Guinier-Aufnahmen

Zur Charakterisierung der Verbindungen und zur Bestimmung von Gitterkonstanten wurden Pulveraufnahmen unter Verwendung von CuK_α -Strahlung (154,18 pm) an einer Guinier-De-Wolff-II-Kamera von NONIUS am Kristalloflex 4 hergestellt. Die Vermessung erfolgte an einem NONIUS Guinier-Viewer, wobei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.a.MERCK) zur Standardisierung benutzt wurde.

Die Auswertung wurde mit Hilfe des Rechenprogramms POWDER (von Dr.M.DRÄGER, Universität Mainz, modifiziert von Dr. W. KEHR, Universität Erlangen-Nürnberg) an der Rechenanlage

TELEFUNKEN TR 440 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen durchgeführt.

3.4.2. Weissenberg-Aufnahmen

Einkristallaufnahmen wurden mit Weissenberg-Kameras von NONIUS und STOE am Kristalloflex 4 unter Verwendung von CuK_α -Strahlung (154,18 pm) vorgenommen. Die Auswertung der Aufnahmen nach der Äquinklinationstechnik erfolgte nach der grafischen Methode von BUERGER (258).

3.4.3. Diffraktometer-Aufnahmen

Die Messung am $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer Typ PHILIPS PW 1100.

Zum Abschluß möchte ich folgenden Damen und Herren besonders danken, die eine große Anzahl von Messungen ausführten:

Frau L.SIMON und Herr B.O'BRIEN (IR-Spektren), sowie Herr H.LUDWIG (röntgenografische Arbeiten).

Meinem Bruder KONRAD danke ich sehr herzlich für das Zeichnen der Spektren, Herrn H. LUDWIG für die fotografische Reproduktion.

4. Z U S A M M E N F A S S U N G

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war die relativ geringe Kenntnis über Quecksilber-Schwefel-Bindungen bei Untersuchung von Metallo-Komplexen. Neue Erfahrungen über dieses Gebiet helfen auch bei der Aufklärung der toxischen Wirkung von Quecksilber in biologischen Systemen, da ein Eingriff aufgrund der ausgeprägten Quecksilber-Schwefel-Ligatophilie fast immer über Schwefel erfolgt.

Die wichtigsten Untersuchungen und Ergebnisse seien wie folgt zusammengefaßt:

(1) Die einzige, intensive Bande bei 351 cm^{-1} im Hg-S-Valenzschwingungsbereich ließ bei Lösungsramanspektren von Dithiomercurat(II) auf eine lineare Anordnung schließen. Diese Annahme wurde durch das Korrelationsverfahren nach WALSH bestätigt; die Absorption im UV-Spektrum bei $255,5\text{ nm}$ wurde einem "charge-transfer"-Übergang zugeordnet. Theoretische Betrachtungen über Stabilität und Löslichkeit des Komplexes zeigten, warum die Auflösung der kristallinen Verbindung in Wasser nicht möglich war.

(2) Zur Darstellung der Verbindung $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$ wurden mehrere Synthesewege entwickelt. Dabei lieferte die Umsetzung von HgS in ethanolischer Na_2S -Lösung unter Inertgasatmosphäre das sauberste Produkt.

Schwingungsspektren bestätigten die lineare Anordnung des komplexen Anions auch im festen Zustand. Auf der Basis des "allgemeinen Valenzkraftfeldes" wurden die Valenzkraftkonstante mit $2,12\text{ N cm}^{-1}$, die Wechselwirkungskraftkonstante

mit $0,093 \text{ N cm}^{-1}$ und die Deformationskraftkonstante mit $0,098 \text{ N cm}^{-1}$ berechnet.

(3) Durch Ramanspektrometrie wurde gezeigt, daß im Konzentrationsbereich oberhalb $0,1 \text{ M}$ an Quecksilber unabhängig vom Gehalt an Thiosulfat nur Tristhiosulfatomercurat(II) existiert; für vierfache Koordination am Quecksilber gibt es keine Hinweise. Die Bindung von Thiosulfat an Quecksilber erfolgt über den sulfidischen Schwefel.

(4) Das labile Tristhiosulfatomercurat(II)-Anion wurde zur Stabilisierung im kristallinen Zustand mit dem ebenfalls hochgeladenen, großvolumigen Hexamminkobalt(III)-Kation umgesetzt. Die Schwingungsspektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ wurden eingehend untersucht und mit denen der Goldverbindung $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ verglichen.

(5) Im System Quecksilber(II)/Sulfit wurden ausschließlich Bissulfitomercurate(II) gefunden. In Lösungen erfolgte die Identifizierung durch Raman-Spektren mit $\nu_{\text{S}}(\text{HgS}) = 192 \text{ cm}^{-1}$. Die Valenzschwingungen $\nu_{\text{S}}(\text{HgS})$ in den kristallinen Verbindungen $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ liegen bei 210 und 169 cm^{-1} bzw. 188 cm^{-1} .

(6) Gemischte Komplexe von Quecksilber mit Sulfit und Chlorid als Liganden wurden in Lösungen nur erhalten, wenn der Gehalt an Sulfit nicht zur Bildung des Bissulfitomercurat(II) ausreichte. Das entstandene Chlorosulfitomercurat(II) wurde durch Raman-Spektren identifiziert.

- (7) Von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ könnten Einkristalle mit einer Kantenlänge bis zu 5 mm gezüchtet werden.

Die Kristallstruktur (Raumgruppe $\text{Pmcn} - D_{2h}^{16}$, $z = 4$) enthält das leicht gewinkelte Anion $[\text{HgClSO}_3]^-$, das sich mit benachbarten Anionen über starke Hg-O-Brückenbindungen (Hg-O-Abstand: 259 pm) zu Sechsecken zusammenlagert; diese werden über gemeinsame Hg-S-Seiten zu wellenförmigen Bändern verknüpft. Die dreidimensionale Anordnung erfolgt über Hg-Cl-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen von den Ammoniumionen zu den Sauerstoffatomen.

- (8) Strukturbedingt ergab die Einheitszellenanalyse von $\text{NH}_4[\text{HgClSO}_3]$ eine große Zahl von Schwingungen, für die aber das Alternativverbot für IR-bzw. Raman-Aktivität gilt. Die Schwingungsanalyse erfolgte für den Bereich von 30 bis 4000 cm^{-1} und schloß auch Gitterschwingungen und Obertöne ein. Die Hg-S-Valenzschwingung liegt bei 228 cm^{-1} (Ra) bzw. 236 cm^{-1} (IR).

- (9) Auf demselben Weg wie die Chlorverbindung konnte auch Ammonium-bromosulfitomercurat(II) hergestellt werden. Guinier-Aufnahmen zeigten die Isotypie von Chlor- und Bromverbindung, so daß auch die schwingungsspektrometrischen Befunde einander ähnlich waren.

- (10) Im System $\text{HgI}_2/\text{SO}_3^{2-}$ findet lediglich Reduktion zu Hg_2I_2 statt.

(11) Bietet man Quecksilber(II)-salzen Ammoniak und Sulfid als mögliche Liganden an, so hat NH_3 nur bei großem Überschuß die Chance zur Koordination. Es bildet sich der Amminsulfito-Komplex $[\text{NH}_3\text{HgSO}_3]$.

(12) Als Zwischenverbindungen wurden Ammin-Komplexe von Quecksilber(II) untersucht. Bei $\text{pH} = 10$ ließ sich im Raman-Spektrum der Tetrammin-Komplex mit der symmetrischen Hg-N-Valenzschwingung bei 407 cm^{-1} nachweisen.

Bei $\text{pH} = 7$ entstand als Reaktionsprodukt das kristalline $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, das schwingungsspektrometrisch untersucht wurde. Die symmetrische Hg-N-Valenzschwingung wurde bei 480 cm^{-1} (Ra), die asymmetrische bei 563 cm^{-1} (IR) und die Deformationsschwingung des (NHgN) -Gerüsts bei 200 cm^{-1} (FIR) beobachtet.

(13) Die neu gefundenen Werte für Hg-S-Valenzschwingungen und Hg-S-Bindungsabstände wurden bereits bekannten Daten gegenübergestellt. Dabei ergab sich eine lineare Beziehung zwischen Valenzschwingungsfrequenz (Mittelwert aus IR- und Raman-Daten) und Abstand bei Verbindungen, in denen Quecksilber in erster Sphäre nur von Schwefelliganden koordiniert wird.

5. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. G.BERGERHOFF,
Angew.Chem. 76 (1964), 697.
2. D.BREITINGER,
Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
3. K.B.YATSIMIRSKII,
Ber.Akad.Wiss.UdSSR, N.S. 77 (1951), 819.
4. K.H.LIESER,
J.Inorg.Nucl.Chem. 26 (1964), 1571.
5. L.E.ORGEL,
J.Chem.Soc. (London) (1958), 4186.
6. J.D.DUNITZ und L.E.ORGEL,
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 2 (1960), 34.
7. R.G.PEARSON,
J.Amer.Chem.Soc. 85 (1963), 3533.
8. R.G.PEARSON,
Science 151 (1966), 172.
9. R.G.PEARSON,
Chem. in Britain 3 (1967), 103.
10. R.G.PEARSON,
J.Chem.Educ. 45 (1968), 581 und 643.
11. E.WOLF,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
12. W.BEITELSCHMIDT,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
13. K.KÖHLER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
14. W.D.FÖRSTER,
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).

15. W.MORELL,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
16. A.P.VINOGRADOV,
Geochimija (1962) 7;
zitiert nach: H.J.RÜSLER und H.LANGE, Geochemische
Tabellen, 2. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart (1976), S. 274.
17. J.D'ANS und E.LAX (Hrsg.)
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., Springer-
Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1967), 1 - 359.
18. Bericht der Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg (1973),
in: Bundesgesundheitsblatt 18 (1973), 265.
19. H.A.WINKLER,
Chem.Ing.Techn. 47 (1975), 659; und dort zitierte Literatur.
20. G.TÖLG und I.LORENZ,
Chemie in unserer Zeit 11 (1977), 150; und dort zitierte
Literatur.
21. G.MÜLLER, G.GRIMMER und H.BÖHNCKE,
Naturwissenschaften 64 (1977), 427.
22. U.FÖRSTNER, G.MÜLLER und G.WAGNER,
Naturwissenschaften 61 (1974), 270.
23. R.LICHTFUSS und G.BRÜMMER,
Naturwissenschaften 64 (1977), 122.
24. G.GRIMMER und H.BÖHNCKE,
Cancer Lett. 1 (1975), 75.
25. H.POMMER,
Badische Anilin- und Sodafabrik, Vortrag auf der 17. Haupt-
versammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker vom 12. bis
17. Sept. 1977 in München.
26. L.J.GOLDWATER,
Scientific American 224 Nr. 5 (1971), 15.
27. A.STOCK und F.CUCUEL,
Naturwissenschaften 22 (1934), 390.

28. J.M.WOOD,
Science 183 (1974), 1049.
29. J.M.WOOD,
Naturwissenschaften 62 (1975), 357; und dort zitierte
Literatur.
30. A.J.THOMSON,
Nachr.Chem.Techn.Lab. 25 (1977), 708.
31. W.P.RIDLEY, L.J.DIZIKES and J.M.WOOD,
Science 197 (1977), 329.
32. L.LANDNER,
Nature 230 (1971), 452.
33. K.TABATA und K.NISHIKAWA,
Tokaiku Suisan Kenkyusho Kenkyu Hokoku (1969), 255
C.A. 76 (1972), 95361 z.
34. T.BOMBASTUS von Hohenheim, gen. PARACELSUS,
Medizinische, naturwissenschaftliche und philosophische
Schriften (1526-7), hrsg. von K.Sudhoff, Verlag Oldenbourg,
München-Berlin (1930) Band 3, S. 455.
35. Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie,
Merkblatt zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch
Quecksilber und seine Verbindungen, G 6, Verlag Chemie,
Weinheim (1971).
36. A.ZOBER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972), Seite 20.
37. T.L.BLUNDELL und J.A.JENKINS,
Chem.Soc.Reviews 6 (1977), 139.
38. A.J.CANTY und R.KISHIMOTO,
Aust.J.Chem. 30 (1977), 669.
39. N.J.TAYLOR und A.J.CARTY,
J.Amer.Chem.Soc. 99 (1977), 6143.
40. A.J.CARTY und N.J.TAYLOR,
J.Chem.Soc., Chem.Comm. (1976), 214.
41. Y.S.WONG, N.J.TAYLOR, P.C.CHIEH und A.J.CARTY,
J.Chem.Soc., Chem.Comm. (1974), 625.

42. Y.S.WONG, P.C.CHIEH und A.J.CARTY,
Canad.J.Chem. 51 (1973), 2697.
43. A.SWENSSON und U.ULFVARSON,
Int.Arch.Gewerbepath.Gewerbehyg. 24 (1967), 12.
44. R.L.COATES und M.M.JONES,
J.Inorg.Nucl.Chem. 39 (1977), 677.
45. G.SCHWARZENBACH und H.FLASCHKA,
Die komplexometrische Titration, in: Die chemische Analyse,
Bd. 45, S. 8, F. Enke Verlag, Stuttgart (1965).
46. L.MAGOS,
Brit.J.Industr.Med. 25 (1968), 152.
47. M.BERLIN und S.ULLBERG,
Nature 197 (1963), 84.
48. T.NORSETH,
Acta Pharmacol.Toxicol. 32 (1973), 1.
49. M.BERLIN, L.-G.JERKSELL und G.NORDBERG,
Acta Pharmacol. Toxicol. 23 (1965), 312.
50. A.J.CANTY und R.KISHIMOTO,
Nature 253 (1975), 123.
51. A.J.CANTY und R.KISHIMOTO,
Inorg.Chim.Acta 24 (1977), 109.
52. A.J.CANTY, R.KISHIMOTO, G.B.DEACON und G.J.FARQUHARSON,
Inorg.Chim. Acta 20 (1976), 161.
53. K.SUMINO, R.YAMAMOTO und S.KITAMURA,
Nature 268 (1977), 73.
54. H.R.CHRISTEN,
Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie,
2. Aufl., Salle Verlag, Frankfurt (1965) S. 552.
55. Bundesgesetzbl. (1975), I S.2483,
Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe (ArbStoffV),
Anhang I Nr. 1.1. vom 8. Sept. 1975.
56. I.O.EDWARDS und R.G.PEARSON,
J.Amer.Chem.Soc. 84, (1961), 16.

57. I.O.EDWARDS,
J.Amer.Chem.Soc. 76 (1954), 1540.
58. S.AHRLAND, J.CHATT und N.R.DAVIES,
Quart.Rev. 12 (1958), 265.
59. G.SCHWARZENBACH,
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 3 (1961), 257.
60. R.G.PEARSON (ed.),
Hard and Soft Acids and Bases, Teile III und IV,
Dowden, Hutchinson u. Ross, Inc., Stroudsburg (1973),
und dort aufgeführte Literatur.
61. R.S.DRAGO,
Structure and Bonding 15 (1973), 73.
62. S.AHRLAND,
Structure and Bonding 15 (1973), 167.
63. G.-O.MÜLLER,
Lehrbuch der angewandten Chemie, Hirzel-Verlag,
Leipzig (1971), Band III, S. 229.
64. T.YAMAMOTO,
Japan.Kokai 77, 11650; C.A. 87 (1977), 73004 k.
65. R.DONNER,
Z.Chem. 5 (1965), 466.
66. T.NOMURA, J.ANDO, T.NAKAMURA und S.KOMATSU,
Nippon Kagaku Kaishi (1973), 624;
C.A. 78 (1973), 154537c.
67. W.FELD,
J.Gasbeleuchtung Wasserversorgung 156 (1903), 603.
68. N.N.SEVERJUKOV und I.V.KORJAKIN,
Zavodsk.Lab. 35 (1969), 1036;
Z.Anal.Chem. 253 (1971), 386.
69. W.L.HINZE, D.J.KIPPENBERGER und R.E.HUMPHREY,
Microchem. J. 20 (1975), 43.
70. V.L.PARKHOMOVSKII und B.V.IVANOVSKII,
Zap.Leningrad.Gom.Inst. 50 (1970), 163;
Ref.Zh., Khim. (1971), Abstr.No. 71286;
C.A. 76 (1972), 144 601p.

71. M.DEGUCHI, M.HIGAMI und M.YASHIKI,
Eisei Kagaku 18 (1972), 61;
C.A. 77 (1972), 121822 t.
72. T.NOMURA, K.WATANABE und S.KOMATSU,
Bull.Chem.Soc.Japan 45 (1972), 640.
73. K.KIRCHHOFF und M.PUSCHKIN,
Scheerer J.2 (1799), 290.
74. C.BRUNNER,
Ann.Phys.Chem. [2] , (Pogg. Ann.) 15 (1829), 593.
75. E.T.ALLEN und J.L.CRENSHAW,
Am.J.Sci. [4] 34 (1912), 367.
76. E.T.ALLEN und J.L.CRENSHAW,
Z.Anorg.Allg.Chem. 79 (1913), 155.
77. F.JANDER,
Dissertation, Breslau (1902), S. 39
zitiert nach: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
8.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, System-Nr. 34, Teil B,
Lfg. 4 (1969), S. 1404.
78. J.KNOX,
Z.Elektrochem. 12 (1906), 477.
79. G.E.MARTIN,
Tappi 33 (1950), 84.
80. K.B.DUBEY und S.GHOSH,
Proc.natl.Acad.Sci.India 128 (1959), 301.
81. K.B.KRAUSKOPF,
Econ.Geol. 46 (1951), 498.
82. K.B.KRAUSKOPF,
Naturwissenschaften 48 (1961), 441.
83. F.W.DICKSON und G.TUNELL,
Am.J.Sci. 256 (1958), 654.
84. F.W.DICKSON,
Econ.Geol. 59 (1964), 625.

85. L.A.NEPHEVA und B.I.PESHCHEVITSKII,
Vop.Metallogen.Rubri ((1968)) „ 75;
C.A. 72 ((1970)) „ 14 587 v.
86. G.S.HAINES, F.D.HENDEL und R.T.OSBORNE,
U.S.P. 2 812 245 ((1954/57)) „
C.A. 52 ((1958)) „ 4123 d.
87. L.L.KHODANOVSKII, M.A.POPOVA und G.A.OZEROVA,
Geokhimiya ((1975)) „ 360;
C.A. 83 ((1975)) „ 100 813 z.
88. K.P.LOONEY und J.F.HALL,
Aust.J.Chem. 19 ((1966)) „ 2179) .
89. D.GEDENIC,
Quart.Rev. 19 ((1965)) „ 303.
90. F.S.DAVIDOV,
unveröffentlicht, zitiert nach ((93)) .
91. YU.G.BREVIN und K.S.KISELEVA,
Z.Anal.Chim. 24 ((1969)) „ 1201;
Z.Anal.Chem. 255 ((1971)) „ 234.
92. W.GIGGENBACH,
Inorg.Chem. 10 ((1971)) „ 1333.
93. L.E.ORGEL,
Quart.Rev. 9 ((1954)) „ 422.
94. A.D.WALSH,
J.Chem.Soc. ((1953)) „ 2260.
95. P.W.AIKINS, M.S.CHILD und C.S.G. PHILLIPS,
Tables for Group Theory, University Press, Oxford ((1970)) „
S. 5 und 13.
96. A.D.WALSH,
J.Chem.Soc. ((1953)) „ 2266.
97. W.A.BINGEL,
Theorie der Molekülspektren, Verlag Chemie,
Weinheim ((1967)) „ S. 164.

98. J.BARRETT,
Die Struktur der Atome und Moleküle,
Verlag Chemie, Weinheim (1973), S. 167.
99. G.HERZBERG,
Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III.
Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic
Molecules, Van Nostrand, Princeton (1966), a) S. 312,
b) S. 128.
100. K.WIELAND,
Z.Physik 76 (1932), 801.
101. K.WIELAND,
Z.Physik 77 (1932), 157.
102. M.WEHRLI,
Naturwissenschaften 25 (1937), 734.
103. M.WEHRLI,
Helv.Phys.Acta 11 (1938), 339.
104. H.SPONER und E.TELLER,
J.Chem.Phys. 7 (1939), 382.
105. M.WEHRLI,
Helv.Phys.Acta 13 (1940), 153.
106. H.SPONER und E.TELLER,
Rev.Mod.Phys. 13 (1941), 75.
107. G.SCHWARZENBACH und H.WIDMER,
Helv.Chim.Acta 46 (1963), 2613.
108. F.A.COTTON und G.WILKINSON,
Anorganische Chemie, 2.Aufl., Verlag Chemie,
Weinheim (1968), S. 494.
109. J.ZÜRBIG,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
110. P.GOLDFINGER und M.JEUNEHOMME,
Trans.Faraday Soc. 59 (1963), 2851.

111. H.SOMMER, R.HOPPE und M.JANSEN,
Naturwissenschaften 63 (1976), 194.
112. E.A.DECAMPS, Y.MARQUETON, M.DURAND und F.ABBA,
J.Mol.Struct. 19 (1973), 505.
113. G.B.DEACON, J.H.S.GREEN und W.KYNASTON,
Aust.J.Chem. 19 (1966), 1603.
114. H.KREBS,
Z.Elektrochem. 61 (1957), 925.
115. K.LUNDBORG AURIVILLIUS,
Acta Chem.Scand. 4 (1950), 1413.
116. S.v.OLSHAUSEN,
Z.Krist. 61 (1925), 483.
117. K.AURIVILLIUS,
Acta Chem.Scand. 18 (1964), 1552.
118. F.A.MILLER, G.L.CARLSON, F.F.BENTLEY und W.H.JONES,
Spectrochim. Acta 16 (1960), 135.
119. E.A.DECAMPS und A.HADNI,
J.Chim.Phys. 65 (1968), 1030.
120. R.P.J.COONEY und J.R.HALL,
Aust.J.Chem. 22 (1969), 331.
121. H.D.RICCIUS und K.J.SIEMSEN,
J.Chem.Phys. 52 (1970), 4090.
122. B.F.BILENRY, Z.G.GRETCHUKH und V.M.LUKYANETS,
Visn.L'viv.Univ.Ser.Fiz. (1971), 50.
123. P.DAWSON,
Spectrochim.Acta 28A (1972), 2305.
124. M.A.NUSIMOVICI und A.MESKAOUI,
Phys.Stat.Sol.(b) 58 (1973), 121.
125. A.F.WELLS,
Structural Inorganic Chemistry, 4. Aufl.,
Clarendon Press, Oxford (1975), S. 921.

126. P.A.AKISHIN, P.SPIRIDONOV und A.N.KHODCHENKOV,
Zhur.fiz.Khim 33 (1959), 20;
zitiert nach: R.J.H.CLARK und D.M.RIPPON,
J.Chem.Soc., Faraday Trans. II 69 (1973), 1496.
127. L.PAULING,
Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl.,
Verlag Chemie, Weinheim (1973), S. 249.
128. G.J.JANZ und D.W.JAMES,
J.Chem.Phys. 38 (1963), 902 und 905.
129. D.M.ADAMS, M.GOLDSTEIN und E.F.MOONEY,
Trans. Faraday Soc. 59 (1963), 2228.
130. H.POULET und J.-P.MATHIEU,
J.Chim.Phys. 60 (1963), 442.
131. J.A.W.DALZIEL, M.J.HITCH und S.D.ROSS,
Spectrochim.Acta 25A (1969), 1055.
132. H.SIEBERT,
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
Anorganischen Chemie,
Springer-Verlag, Heidelberg (1966), S. 43.
133. Y.MIKAWA, R.J.JAKOBSEN und J.W.BRASCH,
J.Chem.Phys. 45 (1966), 4528.
134. G.ALLEN und E.WARHURST,
Trans.Faraday Soc. 54 (1958), 1786.
135. L.M.BRANSCOMB und S.J.SMITH,
J.Chem.Phys. 25 (1956), 598.
136. R.S.BERRY und C.W.REIMANN,
J.Chem.Phys. 38 (1963), 1540.
137. GMELINS,
Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie,
Weinheim, System-Nr. 34, Teil B, Lfg. 4 (1969), S. 1445;
und dort zitierte Literatur.

138. L.G.SILLEN und A.E.MARTELL (eds.)
Stability Constants of Metal-Ion Complexes,
The Chemical Society, London (1964), S. 227 und
Supplement No. 1 (1971), S. 54.
139. R.S.SAXENA,
Naturwissenschaften 45 (1958), 11.
140. V.A.P'YANKOV und O.M.BRAZOVSKAYA,
Ukr.Khim.Zh. 38 (1972), 1279;
C.A. 78 (1973), 48760 k.
141. I.M.KOLTHOFF und C.S.MILLER,
J.Amer.Chem.Soc. 63 (1941), 1405.
142. V.F.TOROPOVA,
Zhur.Obshchei Khim. 24 (1954), 423;
J.Gen.Chem. USSR 24 (1954), 429.
143. V.F.TOROPOVA,
Zhur.Neorg.Khim. 2 (1957), 515;
Russ.J.Inorg.Chem. 2 (1957), 63.
144. C.J.NYMAN und T.SALAZAR,
Anal.Chem. 33 (1961), 1467.
145. T.MURAYAMA, T.SAWAKI und S.SAKURABA,
Bull.Chem.Soc. Jap. 43 (1970), 2820.
146. L.KULLBERG,
Acta Chem.Scand. A28 (1974), 979.
147. L.H.SKIBSTED und J.BJERRUM,
Acta Chem.Scand. A31 (1977), 155.
148. J.O.EDWARDS,
J.Amer.Chem.Soc. 76 (1954), 1540.
149. G.KLOPMAN,
J.Amer.Chem.Soc. 90 (1968), 223.
150. H.SIEBERT,
Z.Anorg.Allg.Chem. 275 (1954), 225.

151. W.BRÜGEL,
Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
Steinkopf-Verlag, Darmstadt (1962), S. 43.
152. H.C.UREY und C.A.BRADLEY,
Phys.Rev. 38 (1931), 1969;
zitiert nach: E.B.WILSON, J.C.DECIUS und P.C.CROSS,
Molecular Vibrations, McGraw-Hill, London (1955), S.179.
153. E.FERMI,
Z.Physik 71 (1931), 250; weitere Anwendungen in (154).
154. G.HERZBERG,
Molecular Spectra and Molecular Structure,
Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic
Molecules, Van Nostrand, Princeton (1966).
155. R.SENDELBECK,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).
156. K.GRABETZ,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).
157. J.A.COSTAMAGNA und R.LEVITUS,
J.Inorg.Nucl.Chem. 28 (1966), 1116.
158. A.N.FREEDMAN und B.P.STRAUGHAN,
Spectrochim.Acta 27A (1971), 1455.
159. K.NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
2.Aufl., Wiley-Interscience, London (1970), S. 150.
160. L.SACCONI, A.SABATINI und P.GANS,
Inorg.Chem. 3 (1964), 1772.
161. K.H.SCHMIDT und A.MÜLLER,
J.Mol.Struct. 22 (1974), 343.
162. K.H.SCHMIDT und A.MÜLLER,
Inorg.Chem. 14 (1975), 2183.
163. K.H.SCHMIDT, W.HAUSWIRTH und A.MÜLLER,
J.Chem.Soc., Dalton (1975), 2199.

164. H.SIEBERT und H.H.EYSEL,
J.Mol.Struct. 4 (1969), 29.
165. S.L.BARKER und S.F.A.KETTLE,
Spectrochim.Acta 34A (1978), 83.
166. T.ITO und T.CHIBA,
Bull.Chem.Soc. Japan 42 (1969), 108;
zitiert nach (165).
167. K.H.SCHMIDT und A.MÜLLER,
Coord.Chem.Rev. 19 (1976), 41.
168. R.F.BAGGIO und S.BAGGIO,
J.Inorg.Nucl.Chem. 35 (1973), 3191.
169. H.RUBEN, A.ZALKIN, M.O.FALTENS und D.H.TEMPLETON,
Inorg.Chem. 13 (1974), 1836.
170. K.D.SCHRÖTER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).
171. loc.cit. 159), S. 166.
172. H.D.LUTZ, H.-J.KLÜPPEL, W.POBITSCHKA und B.BAASNER,
Z.Naturforsch. 29b (1974), 723.
173. U.KRISTEN,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).
174. W.HAEGLER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).
175. G.BAUER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).
176. V.F.TOROPOVA und E.A.BELAYA,
Uchenye Zapiski Kasanskogo Univ., 115 (1955) No.3, 61;
zitiert nach loc.cit. 138), S.231.
177. L.P. de SAINT-GILLES,
Ann.Chim.Phys. [3] 36 (1852), 80.
178. E.DIVERS und T.SHIMIDZU,
J.Chem.Soc. 49 (1886), 533.

179. K.BARTH,
Z.phys.Chem. 9 (1892), 176.
180. O.RUFF und E.KRÖHNERT,
Z.Anorg.Allg.Chem. 114 (1920), 203.
181. G.SPACU und C.DRAGULESCU,
Z.Anorg.Allg.Chem. 224 (1935), 273.
182. G.SPACU und C.DRAGULESCU,
Z.Anorg.Allg.Chem. 226 (1936), 416.
183. K.BRODERSEN,
Chem.Ber. 90 (1957), 2703.
184. G.NEWMAN und D.B.POWELL,
Spectrochim.Acta 19 (1963), 213.
185. J.I.BULLOCK und D.G.TUCK,
J.Chem.Soc., (1965), 1877.
186. B.NYBERG und R.LARSSON,
Acta Chem.Scand. 27, (1973), 63.
187. B.NYBERG und I.CYNKIER,
Acta Chem.Scand. 26 (1972), 4175.
188. loc.cit. 54), S. 554.
189. R.M.GOLDING,
J.Chem.Soc., (1960) 3711.
190. H.DIETZ,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1951).
191. R.K.FREIER,
Wäßrige Lösungen, Band 1, de Gruyter-Verlag, Berlin
(1976), S. 68.
192. loc.cit. 108), a. S.575 und b. S.572.
193. loc.cit. 54), S.561.

194. R.C.WEAST (ed.),
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58.Aufl.,
CRC Press, Cleveland (1977), S. B 254.
195. loc.cit. 137), Teil B, Lfg.1 (1965), S.142;
und dort zitierte Literatur.
196. J.BJERRUM,
V.Nord.Kemikermöde Forhandl. (1939), 195;
zitiert nach loc.cit. 138), S. 155.
197. Y.WORMSER,
Bull.Soc.chim.France (1954), 387.
198. G.M.BARROW, R.H.KRUEGER und F.BASOLO,
J.Inorg.Nucl.Chem. 2 (1956), 340
199. K.NAKAMOTO, J.TAKEMOTO und T.L.CHOW,
Appl.Spectrosc. 25 (1971), 352.
200. A.MÜLLER, K.H.SCHMIDT und G.VANDRISH,
Spectrochim.Acta 30A (1974), 651.
201. K.BRODERSEN und H.J.BECHER,
Chem.Ber. 89 (1956), 1487.
202. E.P.BERTIN, I.NAKAGAWA, S.I.MIZUSHIMA,
T.J.LANE und J.V.QUAGLIANO,
J.Amer.Chem.Soc. 80 (1958), 525.
203. I.NAKAGAWA und T.SHIMANOUCI,
Spectrochim. Acta 22 (1966), 759.
204. M.G.MILES, J.H.PATTERSON, C.W.HOBBS, M.J.HOPPER,
J.OVEREND und R.S.TOBIAS,
Inorg.Chem. 7 (1968), 1721.
205. R.J.H.CLARK und C.S.WILLIAMS,
J.Chem.Soc. A (1966), 1425.
206. W.RÜDORFF und K.BRODERSEN,
Z.Anorg.Allg.Chem. 270 (1952), 145.

- 207. A.L.GEDDES und G.L.BOTTGER,
Inorg.Chem. 8 (1969), 802.
- 208. R.C.EVANS,
Einführung in die Kristallchemie, de Gruyter,
Berlin (1976), S. 100.
- 209. G.BERINGER,
private Mitteilung.
- 210. F.A.COTTON und R.FRANCIS,
J.Amer.Chem.Soc. 82 (1960), 2986.
- 211. D.W.J.CRUICKSHANK,
Acta Cryst. 13 (1960), 1033.
- 212. D.W.J.CRUICKSHANK,
J.Chem.Soc. (1961), 5486.
- 213. D.W.J.CRUICKSHANK,
Acta Cryst. 17 (1964), 671.
- 214. F.CHARBONNIER,
Acta Cryst. B 33, (1977), 2824.
- 215. F.CHARBONNIER, R.FAURE und H.LOISELEUR,
Acta Cryst. B 33 (1977), 3759.
- 216. F.CHARBONNIER, R.FAURE und H.LOISELEUR,
Acta Cryst. B 34 (1978), 1504.
- 217. R.J.GILLESPIE und E.A.ROBINSON,
Can.J.Chem. 41 (1963), 2074.
- 218. E.A.ROBINSON,
Can.J.Chem. 42 (1964), 1494.
- 219. W.J.LEHMANN,
J.Mol.Spectr. 7 (1961), 261.
- 220. L.O.LARSSON und P.KIERKEGAARD,
Acta Chem.Scand. 23 (1969), 2253.

- 221. L.F.BATELLE und K.N.TRUEBLOOD,
Acta Cryst. 19 (1965), 531.
- 222. N.F.M.HENRY und K.LONSDALE (eds.),
International Tables for X-Ray Crystallography,
Vol. I, Symmetry Groups, Kynoch Press,
Birmingham (1965).
- 223. D.BREITINGER, G.LIEHR und J.ZÜRBIG,
Publikation in Vorbereitung.
- 224. C.TELLEZ und G.DIAZ,
J.Mol.Struct. 77 (1981), 213.
- 225. D.M.ADAMS und D.C.NEWTON,
Tables for Factor Group and Point Group Analysis,
Beckman, Croydon (1970).
- 226. D.C.BRADLEY und N.R.KUNCHUR,
J.Chem.Phys. 40 (1964), 2258.
- 227. P.BISCARINI, L.FUSINA und G.NIVELLINI,
J.Chem.Soc., Dalton (1974), 2140.
- 228. N.IWASAKI, J.TOMOOKA und K.TOYODA,
Bull.Chem.Soc. Japan 47 (1974), 1323.
- 229. A.J.CANTY und R.K.TYSON,
Inorg.Chim.Acta 29 (1978), 227.
- 230. D.C.BRADLEY und N.R.KUNCHUR,
Can.J.Chem. 43 (1965), 2786.
- 231. A.J.DOWNS, E.A.V.EBSWORTH und H.J. EMELEUS,
J.Chem.Soc. (1961), 3187.
- 232. N.R.KUNCHUR,
Nature 204 (1964), 468.
- 233. D.BREITINGER und W.MORELL,
Z.Naturforsch. 32b (1977), 1022.

234. A.L.BEAUCHAMP und D.GOUTIER,
Can.J.Chem. 50 (1972), 977.
235. D.L.RABENSTEIN, M.C.TOURANGEAU und C.A.EVANS,
Can.J.Chem. 54 (1976), 2517.
236. R.A.NYQUIST und J.R.MANN,
Spectrochim. Acta 28A (1972), 511.
237. P.L.GOGGIN und L.A.WOODWARD,
Trans.Faraday Soc. 58 (1962), 1495.
238. J.W.JEFFERY,
Acta Cryst.Suppl. 16 (1963), A 66.
239. A.SABATINI und I.BERTINI,
Inorg.Chem. 4 (1965), 959.
240. D.FORSTER und D.M.L.GOODGAME,
Inorg.Chem. 4 (1965), 715.
241. D.M.ADAMS und J.B.CORNELL,
J.Chem.Soc. A (1968), 1299.
242. R.P.J.COONEY und J.R.HALL,
Aust.J.Chem. 22 (1969), 2117.
243. A.TRAMER,
J.Chim.Phys. 59 (1962), 232.
244. J.H.R.CLARKE und L.A.WOODWARD,
Spectrochim. Acta 23A (1967), 2077.
245. P.L.GOGGIN, R.J.GOODFELLOW, S.R.HADDOCK und J.G.EARY,
J.Chem.Soc., Dalton (1972), 647.
246. R.C.MAKHIJA, A.L.BEAUCHAMP und R.RIVEST,
J.Chem.Soc., Chem.Commun. (1972), 1043.
247. H.PUFF, D.HEINE und G.LIECK,
Naturwissenschaften 55 (1968), 298.

248. Y.S.WONG, A.J.CARTY und P.C.CHIEH,
J.Chem.Soc., Dalton (1977), 1801.
249. Y.WATANABE,
Acta Cryst. B33 (1977), 3566.
250. P.AUVRAY und F. GENET,
Bull.Soc.Fr.Mineral Cristallogr. 96 (1973), 218;
zitiert nach (248).
251. G.COURTOIS,
Compt.Rend. 207 (1938), 1220;
zitiert nach:
G.Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen
Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Enke-Verlag,
Stuttgart (1975), S. 373.
252. A.GUNTZ und F.BENOIT,
Bull.Soc.Chim. France [4] 35 (1924), 712.
253. J.YOSHIMURA, Y.TAKASHIMA, Y.MURAKAMI und T.KUSABA,
Bull.Chem.Soc. Japan 35 (1962), 1433;
Z.Anal.Chem. 201 (1964), 362.
254. G.JANDER und E.BLASIUS,
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen
Chemie, 9. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart (1970), S.443.
255. Firmenschrift E.Merck AG, Darmstadt,
Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, S. 50.
256. K.K.JÄRVINEN,
Z.Anal.Chem. 72 (1927), 81.
257. loc.cit. 63), S. 504.
258. M.J.BUERGER,
Kristallographie, 1. Aufl., de Gruyter, Berlin (1977),
S.152.

© 2006 The Authors
Journal compilation © 2006 Blackwell Publishing Ltd

JÜRGEN ZÜRBIG

11.10.1944	Geburt in Danzig
	Eltern: Wirtschaftsjournalist Dr. Wolfram Zürbig und Lehrerin Hanna Zürbig, geb. Ecker
28.02.1979	Eheschließung mit Petra Zürbig, geb. Henning
10.10.1981	Geburt der Tochter Anna
13.11.1983	Geburt der Tochter Verena
Schulbildung	
1951 - 1955	Volksschule in Düsseldorf
1955 - 1964	Staatliches Max-Planck-Gymnasium in Düsseldorf (Abschluß mit Reifeprüfung)
1964 - 1966	Bundeswehr
Studium	
SS 1966	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Februar 1969	Diplomchemiker-Vorprüfung
Mai 1973	Diplomchemiker-Hauptprüfung einschließlich Diplomarbeit
Berufstätigkeit	
1972 - 1979	Zunächst als Hilfskraft, dann als wissen- schaftlicher Assistent am Institut für An- organische Chemie (Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie: Prof.Dr.K.Brodersen), seit 1978 am Institut für Werkstoffwissen- schaften (Lehrstuhl für Glas und Keramik: Prof.Dr.H.J.Oel) der Universität Erlangen- Nürnberg
1974 - 1979	Lehrkraft für Organische Chemie an der Staat- lichen Lehranstalt für Technische Assistenten in der Medizin in Erlangen.
seit April 1979	stellvertretender Leiter des Zentallabors der VEBA-GLAS AG in Essen

